# ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 28 MARS 1927.

PRÉSIDENCE DE M. CHARLES BARROIS.

#### MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CRISTALLOGRAPHIE. — Sur la controverse récente entre MM. Hettich et Valeton. Les formes hémièdres holoaxes n'impliquent pas nécessairement l'hémiédrie du cristal. Note de M. G. FRIEDEL.

Les récentes expériences de Hettich (¹) sur KCl et les objections de Valeton (²) ont posé la question suivante : un liquide isotrope actif (pas de plans de symétrie, possibilité du pouvoir rotatoire), agissant sur un cristal cubique *holoèdre*, peut-il y faire apparaître, par croissance ou corrosion, des formes hémièdres holoaxes?

D'après les expériences de Hettich, rien n'obligerait à admettre pour KCl (et sels voisins) autre chose que l'holoédrie; il pense avoir démontré que la dissymétrie des figures de corrosion obtenues par l'action lente de l'air humide serait due à une substance organique active apportée par les poussières de l'air et le contact des doigts, et probablement produite par la peau. Le même résultat serait obtenu dans l'attaque par une solution contenant certaines substances organiques actives, comme l'asparagine gauche en solution à moins de 0,1 pour 100. Avec des cristaux parfaitement propres et une solution exempte de toute substance active, on n'obtiendrait jamais que des figures symétriques.

S'il en était ainsi, l'hémiédrie holoaxe de KCl, généralement acceptée sur la foi des figures de corrosion, n'aurait plus aucune base. Rappelons d'ailleurs qu'elle est sinon contredite, au moins rendue suspecte par l'ab-

<sup>(1)</sup> Zeitschr. f. Krist., 64, 1926, p. 265-295.

<sup>(2)</sup> Zeitschr. f. Physik., 39, 1926, p. 69-74.

sence du pouvoir rotatoire; par l'holoédrie de la structure tirée de l'analyse radiologique, et aussi par le fait que les figures de corrosion obtenues à l'air humide ne révèlent jamais qu'une des deux formes du KCl supposé hémièdre, ce qui obligerait à conclure que tous les cristaux de KCl sont du même type, droit ou gauche. Bref, bien des difficultés disparaissent si l'on peut admettre le résultat de Hettich.

Je n'examine pas ici si les expériences sont irréprochables, mais seulement si, l'exactitude de ces expériences acceptée, il est possible d'admettre qu'un liquide actif produise, en agissant sur un cristal holoèdre, des formes de croissance ou de corrosion hémièdres holoaxes. Comme l'hémiédrie holoaxe, dans les formes, ne peut se manifester qu'en dédoublant les hexoctaèdres en deux hémi-hexoctaèdres complémentaires, la question revient à se demander si un liquide actif peut affecter d'une manière la moitié des faces d'un hexoctaèdre, et d'une manière différente l'autre moitié.

Je laisse de côté la controverse confuse qui s'est élevée entre MM. Hettich et Valeton, et n'en retiens que ce qui concerne la question ci-dessus posée, la seule qui me paraisse importer. A cette question, Valeton répond négativement. « C'est une évidence », dit-il, « qui physiquement va de soi, que toutes les faces d'une même forme cristalline sont affectées de la même manière par un corps étranger. Comme toutes les faces d'une même forme cristalline sont physiquement équivalentes à tous égards, on ne conçoit pas comment un corps étranger influencerait une moitié des faces et non l'autre moitié. »

Il ne me paraît pas douteux que cette affirmation soit inexacte. Des 48 faces d'un hexoctaèdre, 24, celles qui constituent l'un des deux hémi-hexoctaèdres holoaxes, sont superposables par rotation autour d'axes. Comme le liquide actif a, dans toutes les directions, des axes d'ordre quelconque, il a tous les axes du cristal, et par suite ces 24 faces sont identiques entre elles à l'égard du liquide. Par contre, les 24 autres constituant l'hémi-hexoctaèdre complémentaire ne sont superposables aux premières que par réflexion sur les plans de symétrie de l'holoédrie, c'est-à-dire par des opérations de symétrie qui n'appartiennent pas au liquide actif. Elles ne sont pas, à l'égard du liquide actif, identiques aux 24 premières.

Il semble que l'on n'ait pas suffisamment remarqué, jusqu'à présent, que ce qui intervient dans la détermination des formes cristallines (croissance ou corrosion), ce n'est pas la seule symétrie du cristal, mais bien la combinaison des deux symétries du cristal et de la solution. Un cristal holoèdre, croissant ou décroissant dans un milieu actif, peut parfaitement prendre des

formes hémièdres holoaxes. Bien entendu, rien n'oblige nécessairement cette dissymétrie à se manifester. En fait, dans les formes de croissance, elle se montrera rarement, parce que les hexoctaèdres (et, pour tous les systèmes, les formes du type le plus général) sont toujours rares dans les formes lentes de croissance (loi de Bravais). Elle s'observera plus fréquemment dans les figures de corrosion, où interviennent les formes à grandes vitesses.

Le nombre des symétries possibles pour le cristal est de 32. Pour le liquide amorphe, il est de 2 : 1° Symétrie sphérique complète (liquides inactifs), et 2° Symétrie sphérique holoaxe (liquides actifs). Dans le premier cas, le liquide a évidemment toujours tous les éléments de symétrie du cristal. C'est pourquoi, en présence d'un liquide inactif, la symétrie du cristal intervient seule dans les formes. Deux faces de la même forme simple du cristal, c'est-à-dire deux faces superposables par rotation autour d'un axe ou réflexion sur un plan, sont identiques à l'égard du liquide, qui possède toujours cet axe ou ce plan pour éléments de symétrie. C'est le cas ordinaire, auquel on est tellement habitué que l'on n'a pas, semble-t-il, remarqué la possibilité de l'autre, celui où le liquide est privé de tout plan de symétrie. En ce second cas, si le cristal est holoèdre, deux faces d'un même hexoctaèdre symétriques l'une de l'autre par rapport à un plan de symétrie ne sont pas, comme Valeton le dit à tort, équivalentes à tous égards. Elles ne sont pas équivalentes à l'égard de l'action d'un liquide actif qui, lui, n'a pas ce plan pour plan de symétrie.

On peut, en résumé, poser en règle générale pour tous les systèmes cristallins qu'en présence d'un liquide actif un cristal holoèdre peut prendre des formes hémièdres holoaxes, et un cristal antihémièdre ou parahémièdre prendre des formes tétartoèdres holoaxes. En sorte que, sur le vu des formes hémièdres ou tétartoèdres holoaxes d'un cristal, on ne peut, d'après ces formes seules, conclure à la mériédrie du cristal que si l'on s'est assuré que le milieu dans lequel s'est produite la cristallisation ou la corrosion était inactif. Il va de soi que, si le cristal a l'une des symétries holoèdre, antihémièdre ou parahémièdre, les formes holoaxes pouvant être produites en présence de deux liquides énantiomorphes, et dans les mêmes conditions, seront énantiomorphes. Il va de soi aussi que, si le cristal a lui-même une mériédrie holoaxe, en appelant D et G les deux cristaux énantiomorphes, d et g les deux liquides énantiomorphes, les formes mérièdres que pourront donner les combinaisons  $\mathrm{D}d$  et  $\mathrm{G}g$  (ou de même  $\mathrm{D}g$  et  $\mathrm{G}d$ ) seront énantiomorphes entre elles. Mais les combinaisons Dd et Gd (ou de même Dg et Gg) pourront donner des formes entièrement différentes.

#### NOMINATIONS.

M. G. Kænigs est désigné pour représenter l'Académie au Congrès annuel de l'Association Espagnole pour l'Avancement des Sciences qui se tiendra à Cadix, du 1<sup>er</sup> au 8 mai 1927.

### PLIS CACHETÉS.

M. Jules Amar demande l'ouverture d'un pli cacheté reçu dans la séance du 5 février 1923 et inscrit sous le n° 9099.

Ce pli, ouvert en séance par M. le Président, contient une Note intitulée Origine et évolution du cancer.

(Renvoi à l'examen de M. d'Arsonval.)

## CORRESPONDANCE.

- M. Armand de Gramont prie l'Académie de vouloir bien le compter au nombre des candidats à la place vacante dans la Division des Académiciens libres par le décès de M. Haton de la Goupillière.
- M. le Secretaire perpetuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :
- 1° L.-A. Demelin. De la contraction utérine et des dyscinésies corrélatives. (Présenté par M. P. Bazy.)
- 2º Les radiations lumineuses en physiologie et thérapeutique. De l'infrarouge à l'ultraviolet, par A.-C. Guillaume. (Présenté par M. d'Arsonval.)
- 3° Un biologiste canadien. Michel Sarrazin (1659-1735). Sa vie, ses travaux et son temps, par Arthur Vallée.
- 4° E. Huguenard, A. Magnan, A. Planiol. Nouvelles expériences sur les conditions mécaniques du vol des avions. (Présenté par M. A. Rateau.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Une méthode nouvelle pour la démonstration de théorèmes de M. Tauber Note (¹) de M. Norbert Wiener, présentée par M. Hadamard.

M. Tauber (2) a démontré que la formule

$$\lim_{x \to 1-0} \sum_{1}^{\infty} a_n X^n = A$$

exige la convergence de  $\sum_{n} a_n$  vers A, sous l'hypothèse que

$$a_n = O\left(\frac{1}{n}\right)$$
.

MM. Hardy et Littlewood ont généralisé ce théorème dans plusieurs Notes (³). Ils appellent les lois qui résultent de cette généralisation théorèmes de Tauber. Leurs méthodes emploient l'intégration indéfiniment itérée et sont, en outre, très variées. M. Robert Schmidt (¹) a appliqué la théorie des moments de Stieltjes à cette question, qu'il a systématisée.

J'emploie la théorie complexe analogue à la théorie des moments, c'està-dire la théorie de l'intégrale de Fourier, et je démontre le théorème suivant : Soient  $M_1(x)$  et  $M_2(x)$  deux fonctions qui soient  $O\left[\frac{1}{x(\log x)^2}\right]$  aussi bien à zéro qu'à l'infini et qui soient bornées sur chaque intervalle  $\left(\varepsilon, \frac{1}{\varepsilon}\right)$ . Supposons  $M_1(x)$  partout positive ou nulle, mesurable, et telle que

$$\int_0^\infty \mathbf{M}_1(x) \, x^{iu} \, dx \neq 0$$

pour tout u réel. Supposons  $M_2(x)$  continue ou ayant des sauts finis en nombre fini. Soit  $\varphi(x)$  une fonction mesurable et non négative telle que

$$\lim_{y \to 0} \int_0^\infty \varphi\left(\frac{x}{y}\right) \mathbf{M}_1(x) \, dx = \mathbf{A} \int_0^\infty \mathbf{M}_1(x) \, dx$$

<sup>(1)</sup> Séance du 21 mars 1927.

<sup>(2)</sup> Monatsh. f. Math. u. Phys., 8, 1897, p. 273-277.

<sup>(3)</sup> Il convient aussi de mentionner à cet égard les résultats bien connus de M. Fatou. (Note de J. H.)

<sup>(\*)</sup> Math. Ztsch., 22, 1925, p. 89-152.

794

et 
$$\int_0^\infty \varphi\left(\frac{x}{y}\right) \mathbf{M}_1(x) \, dx \text{ est bornée} \qquad (\mathbf{0} < y < \infty).$$

Alors on a

$$\lim_{y \to 0} \int_0^{\infty} \varphi\left(\frac{x}{y}\right) M_2(x) dx = A \int_0^{\infty} M_2(x) dx.$$

La méthode générale que nous employons est l'introduction de variables nouvelles définies par les relations

$$x = e^{\xi}$$
 et  $y = e^{\eta}$ ,

et l'analyse harmonique des fonctions

$$e^{\xi}\mathbf{M}_{1}(e^{\xi})$$
 et  $e^{\xi}\mathbf{M}_{2}(e^{\xi})$ .

Nous déduisons de ce théorème le corollaire suivant : Soit F(x) une fonction dérivable qui admette la valeur 1 pour x=0 et qui s'annule à l'infini. Supposons qu'il existe un nombre  $\lambda$  plus grand que 1 et un nombre  $\beta$  entre 0 et 1 tels que pour toute valeur de x suffisamment grande

$$F(\lambda x) < \Im F(x)$$
.

Supposons F'(x) bornée et partout négative ou nulle. Supposons

$$G(z) = \int_0^\infty F(y) y^{x-1} dy$$

et son prolongement analytique analytiques dans le voisinage de  $\mathcal{R}(z) = 0$ ,  $z \neq 0$ , mais ayant un pôle d'ordre 1 pour z = 0. Supposons qu'il n'existe aucun zéro de G(z) sur  $\mathcal{R}(z) = 0$ . Soit  $\psi(x)$  une fonction mesurable satisfaisant à la relation

 $\psi(x) > -K(x).$ 

Alors la formule

 $\lim_{\varepsilon \to 0} \int_0^\infty F(\varepsilon x) \, \psi(x) \, dx$ 

exige que

$$\int_0^\infty \dot{\Psi}(x) \, dx = \mathbf{A}.$$

Ce théorème nous amène très directement à la plupart des théorèmes de Tauber déjà connus. Par exemple, nous démontrons sans aucune difficulté que si

$$a_n > -\frac{K}{n}$$

et

$$\lim_{\varepsilon \to 0} \sum_{1}^{\infty} a_n Q^{-\varepsilon n} = A,$$

il suit que

$$\sum_{n=1}^{\infty} a_n = A.$$

La seule difficulté est l'étude des propriétés de G(z), qui est la fonction  $\zeta(z+1)\Gamma(z+1)$ . Nous employons le théorème que  $\zeta(z)$  ne s'annule pas sur la droite  $\mathcal{R}(z)=1$ , et qu'elle est analytique sur cette droite sauf pour un pôle d'ordre 1 pour z=1.

MM. Hardy et Littlewood (¹) ont démontré que le théorème que nous venons de donner se réduit par des procédés élémentaires au théorème classique sur la répartition des nombres premiers, qui donne  $\frac{n}{\log n}$  comme la représentation asymptotique du nombre de nombres premiers qui ne dépassent pas n. La seule démonstration du théorème de Tauber déjà donnée suppose cette représentation comme connue. Nous avons donc une démonstration toute nouvelle du théorème des nombres premiers, qui ne suppose rien sur la croissance de la fonction zêta sur la droite  $\mathcal{R}(z) = 1$ .

THÉORIE DES FONCTIONS. — Une généralisation d'un théorème de H. Jentzsch. Note de M. Julius Wolff, présentée par M. Émile Borel.

Nous démontrerons la proposition suivante:

Soit le rayon de convergence de la série  $f(x) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k x^k$  égale à un et celui

de la série 
$$\sum_{k=0}^{\infty} b_k x^k$$
 au moins égal à un. Posons  $f_n(x) = \sum_{k=0}^{n} a_k x^k$ .

Alors chaque cercle de centre x = 1 contient, pour une infinité de valeurs de n, une racine de l'équation  $f_n(x) = b_n$  dans son intérieur.

Premier cas:  $b_n \to \infty$ . — Si la proposition n'était pas juste, il existerait un cercle  $\gamma$  (nous nommerons r son rayon) et un entier k, tel que dans  $\gamma$  on aurait  $f_n(x) \neq b_n$ , pour n > k. Supposons dorénavant n > k.

<sup>(1)</sup> Proc. Lond. Math. Soc., 2e série, 19, 1919, p. 21-29.

Pour chaque n fixons une fonction  $\varphi_n(x) = \sqrt[n]{f_n(x) - b_n}$  holomorphe dans  $\gamma$ . La suite  $\varphi_n$  est uniformément bornée dans  $\gamma$ . En effet, les séries  $\frac{1}{1-x}\sum_{0}^{\infty}|a_k|x^k$  et  $\sum_{0}^{\infty}b_kx^k$  convergent pour |x|<1, donc pour n assez grand on a  $|a_0|+\ldots+|a_n|<(1+r)^n \text{ et } |b_n|<(1+r)^n,$ 

par suite dans γ,

$$|\varphi_n| < \left\{ (1+r)^{2n} + (1+r)^n \right\}^{\frac{1}{n}} < (1+r)^2 + 1 + r,$$

pour n > N, où N ne dépend pas de x.

Pour x dans la partie commune à  $\gamma$  et au cercle unité  $f_n(x)$  tend pour  $n \to \infty$  vers une valeur finie,  $b_n$  vers l'infini, donc à partir d'un certain n (dépendant de x):

 $\sqrt[n]{\frac{1}{2}|b_n|} < |\varphi_n(x)| < \sqrt[n]{2|b_n|}.$ 

Mais  $\sqrt[n]{|b_n|} \to 1$ , car dans le cas contraire, puisque  $\overline{\lim} \sqrt[n]{|b_n|} \le 1$ , il existerait une suite d'entiers  $\nu$ , telle que  $\sqrt[n]{|b_\nu|} \to \emptyset < 1$ , donc  $b_\nu \to 0$ , contrairement à l'hypothèse  $b_n \to \infty$ . Nous trouvons donc  $|\varphi_n(x)| \to 1$ . Je dis que dans la partie de  $\gamma$ , où |x| > 1 on a aussi  $|\varphi_n| \to 1$ . Car dans le cas contraire il existerait une suite  $\nu$ , telle que  $\varphi_\nu$  converge vers une fonction  $\varphi$  holomorphe dans  $\gamma$ ,  $|\varphi| = 1$  dans la partie où |x| < 1 et  $|\varphi| \ne 1$  dans un certain point de l'autre partie. Mais ceci est absurde, puisque  $|\varphi| = 1$  dans la première partie entraîne  $|\varphi| = 1$  partout dans  $\gamma$ .

Posons  $\xi = 1 + \frac{r}{2}$ . De  $|\varphi_n(\xi)| \to 1$  il résulte que

$$|f_n(\xi) - b_n| < \left(1 + \frac{r}{4}\right)^n = \xi_+^n$$
 (pour *n* assez grand).

Donc

$$|f_n(\xi)| < |b_n| + \xi_1^n < 2\xi_1^n$$
 (pour *n* assez grand),

donc aussi

$$|a_n| = \left| \frac{f_n(\xi) - f_{n-1}(\xi)}{\xi^n} \right| < \frac{4\xi_1^n}{\xi^n},$$

donc

$$\overline{\lim} \sqrt[n]{|a_n|} \leq \frac{\xi_1}{\xi} < 1,$$

en contradiction avec l'hypothèse que le rayon de convergence de f(x) soit égal à un.

Deuxième cas :  $b_n \rightarrow b \neq \infty$ . — Même raisonnement que pour le premier

cas, jusqu'à la conclusion que la suite  $\varphi_n$  est uniformément bornée dans  $\gamma$ . Pour |x| < 1 dans  $\gamma$ ,  $f_n(x) - b_n \rightarrow f(x) - b$ . Je dis que  $f(x) \neq b$ . Car dans le cas contraire soit  $f(x_0) = b$ ,  $|x_0| < 1$ ,  $x_0$  dans  $\gamma$ , et soit c une circonférence de centre  $x_0$ , située dans  $\gamma$  et dans le cercle unité, telle que  $f(x) \neq b$  sur c. Alors

$$\int_{C} \frac{f_{n}'(t) dt}{f_{n}(t) - b_{n}} = 0 \quad \text{pour chaque } n.$$

Pour  $n \to \infty$ , l'intégrant tend uniformément vers  $\frac{f'(t)}{f(t) - b}$ ; on aurait donc

$$\int_{C} \frac{f'(t) dt}{f(t) - b} = 0,$$

ce qui est impossible puisque  $f(x_0) = b$ .

Nous pouvons donc supposer les fonctions  $\varphi_n$  tellement fixées que, pour |x| < 1, x dans  $\gamma : \varphi_n(x) \to 1$ . Le reste du raisonnement est le même qu'au premier cas, à partir de la conclusion  $|\varphi_n| \to 1$  pour |x| < 1, x dans  $\gamma$ .

Cas général. — Dans les deux cas particuliers traités, l'existence d'un cercle  $\gamma$ , où  $f_n \neq b_n$  pour n > k, nous a conduit à la conclusion

$$\overline{\lim} |f_n(\xi)|^{\frac{1}{n}} \leq \xi_1.$$

Il s'agit de montrer qu'elle vaut dans le cas général. Il suffit de montrer l'impossibilité d'une suite p pour laquelle la limite  $\lim_{p\to\infty}|f_p(\xi)|^{\frac{1}{p}}$  existe et surpasse  $\xi_4$ .

Une telle suite contiendrait une suite partielle q, telle que  $b_q$  tende vers une limite finie ou infinie. Mais dans les deux cas nous n'avons qu'à changer n en q dans les raisonnements des cas particuliers, pour aboutir à la conclusion

$$\overline{\lim} |f_q(\xi)|^{\frac{1}{q}} \leq \xi_1,$$

en contradiction avec

$$\lim_{q\to\infty}|f_q(\xi)|^{\frac{1}{q}}>\xi_1.$$

La relation  $\overline{\lim} |f_n(\xi)|^{\frac{1}{n}} \le \xi$  subsiste dans le cas général. On en conclut que pour n assez grand

$$|a_n| < \frac{4\xi_1^n}{\xi^n},$$

donc  $\overline{\lim} \sqrt[n]{|a_n|} < 1$ .

La proposition est entièrement démontrée.

Remarque. — Dans le cas que tous les  $b_n$  ont même valeur on retombe sur le théorème de M. Jentzsch.

MÉCANIQUE. — Sur le mouvement gyroscopique du projectile au voisinage de la bouche. Note (1) de M. Sucor, transmise par M. Appell.

Le 17 janvier 1927, nous avons indiqué qu'on pouvait obtenir simplement la solution du problème concernant le mouvement du projectile au voisinage de la bouche.

Au sujet de cette Communication, M. de Sparre a fait connaître (²) que la condition de stabilité  $\lambda = \frac{4BM}{A^2\omega^2} < 1$  avait été trouvée par lui dès 1903. Nous nous excusons d'avoir attribué à tort cette propriété à M. Esclangon.

M. de Sparre signale en outre qu'il a donné à différentes reprises les coordonnées de la courbe décrite par la trace de l'axe du projectile sur un plan

perpendiculaire à la tangente à la trajectoire.

Le problème du mouvement du projectile autour de son centre de gravité a été effectivement traité par cet éminent professeur dans toute sa généralité, et les expressions auxquelles il aboutit tiennent compte à la fois de la variation de vitesse et de l'abaissement de la tangente, et même de certaines forces perpendiculaires au plan de résistance. Mais leur complexité est telle qu'il est difficile d'y dégager les influences principales et accessoires.

C'est ainsi qu'en en faisant l'application au voisinage de la bouche, dans le cas d'un départ parfait du projectile (pas de rotation parasite à la sortie du canon), il trouve comme valeur la plus favorable de  $\lambda$  le nombre  $\frac{3}{4}$ , résultat mathématiquement exact, mais qui appelle, au point de vue pratique, les plus expresses réserves, car il a traduit simplement la condition pour qu'une obliquité de quelques minutes soit minimum.

C'est dans un but de clarté, sans toutefois sacrifier à l'exactitude, que les théories actuelles envisagent l'étude du mouvement sous deux points de vue différents suivant la région intéressée de la trajectoire :

<sup>(1)</sup> Séance du 14 mars 1927.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 184, 1927, p. 355.

1° Mouvement dit de précession dont l'élément essentiel est la vitesse d'abaissement et la tangente et qui convient à partir du moment où la nutration initiale peut être considérée comme amortie (p' et q' négligeables).

2° Mouvement au voisinage de la bouche qui est, lui, sous la dépendance étroite de la nutation initiale et n'est pas sensiblement affecté par l'abaissement de la tangente.

L'intérêt de la modeste étude que nous avons entreprise de ce dernier mouvement réside essentiellement dans sa grande simplicité, et son exactitude pratique est justifiée par la comparaison des résultats de notre discussion avec les courbes récemment enregistrées en Angleterre dans les tirs aux écrans.

Les équations de ces courbes en coordonnées polaires sont

$$\dot{\partial}^2 = \dot{\partial}_0^2 \cos 2\alpha t + \frac{b}{K} \sin^2 \alpha t + \frac{\rho_0}{\alpha} \dot{\partial}_0 \sin 2\alpha t,$$

$$\dot{\psi} = \frac{A\omega}{2B} t - \arctan\left(\frac{\rho_0}{\alpha} \frac{\tan \alpha t}{1 + \frac{\rho_0}{\alpha} \dot{\partial}_0} \tan \alpha t\right),$$

où

$$\alpha^2 = K,$$
  $b = p_0^2 + \partial_0^2 (K + g_0^2);$ 

 $\delta$  est le rayon vecteur chiffrant l'obliquité et  $\psi$  est l'orientation du plan de résistance par rapport à sa position initiale.

Les équations ci-dessus pourraient évidemment s'obtenir comme cas particulier des équations de M. de Sparre, et encore comme cas particulier d'expressions approchées obtenues par M. Cranz dans son *Lehrbuch von Balistik*.

HYDRODYNAMIQUE. — Sur l'écoulement d'un liquide à partir du repos dans un liquide de même densité en mouvement permanent. Note (1) de M. R. MAZET, présentée par M. G. Kænigs.

Le problème que nous avons considéré dans une précédente Note (²) peut être regardé comme un cas particulier d'un problème plus général. Désignons par a le rayon variable de l'orifice circulaire et supposons la loi d'ouverture donnée sous la forme

$$t = \int_0^a \omega(a') da' + [\omega(a') \geq 0].$$

<sup>(1)</sup> Séance du 31 janvier 1927.

<sup>(2)</sup> Sur l'écoulement à travers un orifice circulaire (Comptes rendus, 184, 1927, p. 73).

Sans fixer, pour le moment, aucune condition aux limites sur la surface libre inférieure, nous admettrons toutefois que l'écoulement s'effectue, à chaque instant, par jet. Soit  $\varphi(s, z|a)$  le potentiel des vitesses,  $s \circ z$  étant un demi-plan quelconque issu de l'axe vertical  $z' \circ z$ ; ce potentiel sera complètement déterminé si l'on se donne la fonction

$$\varphi'_t(s, o | a) = \psi(s | a)$$
 pour  $o \leq s \leq a$ .

Nous supposons  $\omega(a)$ ,  $\psi(s|a)$ ,  $\psi'_s(s|a)$  définies pour toutes valeurs, réelles et imaginaires, de s et de a, continues, par rapport à ces variables, pour  $0 \le s \le a < c\left(\frac{c}{h}$  étant négligeable devant l'unité) et, de plus,

$$\omega(0) = 0, \quad \psi'_s(0 \mid a) \equiv 0.$$

En tenant compte de

(1) 
$$a \int_0^a \varphi_s'(s, o|a) \frac{ds}{\sqrt{a^2 - s^2}} + \varphi(o, o|a) + gh \int_0^a \omega(a') da' = o,$$

on calcule aisément  $\varphi'_t(s, o \mid a)$  pour  $a \leq s$  et l'on a, par suite, pour  $a \leq s$ ,

$$\varphi'_{t}(s, o \mid a) = \frac{2}{\pi} \int_{0}^{a} \frac{ds'}{\sqrt{s^{2} - s'^{2}}} \frac{d}{ds'} \int_{0}^{s'} \psi(u \mid a) \frac{u \, du}{\sqrt{s'^{2} - u^{2}}} - \frac{2}{\pi} gh \arccos \frac{a}{s};$$

pour  $a \ge s$ ,

$$\varphi_{t}(s, o \mid a) = \psi(s \mid a).$$

On en déduit

(2) 
$$\varphi(s, o \mid a) = \int_0^s f(s \mid a') \, \omega(a') \, da' + \int_0^a \psi(s \mid a') \, \omega(a') \, da',$$

en posant

$$f(s \mid a) = \frac{2}{\pi} \int_{0}^{a} \frac{ds'}{\sqrt{s^{2} - s'^{2}}} \frac{d}{ds'} \int_{0}^{s'} [\psi(u \mid a) - \psi(s \mid a)] \frac{u \, du}{\sqrt{s'^{2} - u^{2}}} - \frac{2}{\pi} [\psi(s \mid a) + gh] \arccos \frac{a}{s'}.$$

On a alors, pour z > 0,

(3) 
$$\varphi(s,z|a) = \varphi_1(s,z|a) = \frac{1}{a} \int_0^a \left[ \frac{\varphi(u,o|a)}{\sqrt{a^2 - u^2}} + \varphi_z'(u,o|a) \left( \frac{\pi}{2} - \frac{a}{\pi} \int_0^{\pi} \frac{d\Theta}{r} \right) \right] u \, du$$

$$\left( r = \sqrt{s^2 + z^2 + u^2 - 2us\cos\Theta} \right),$$

sachant que

$$\varphi'_{\sigma}(s, o \mid a) = \frac{2}{\pi} \int_{s}^{a} \frac{ds'}{\sqrt{s'^{2} - s^{2}}} \int_{0}^{s'} \frac{\partial}{\partial u} u \, \varphi'_{n}(u, o \mid a) \, du = \frac{du}{\sqrt{s'^{2} - u^{2}}}.$$

Nous pouvons prolonger  $\varphi(s,z|a)$ , pour z < 0, en nous servant d'une

formule de Poisson (†) et tenant compte de la symétrie autour de z'Oz. Il vient (pour z < o)

$$(4) \quad \varphi(s,z|a) = \varphi_2(s,z|a) \\ = \frac{2}{\pi} \frac{\partial}{\partial z} \int_0^{\pi} d\Theta \int_0^{z} \varphi(\sqrt{s^2 - r^2 + 2isr\cos\Theta}, o|a) \frac{r dr}{-\sqrt{z^2 - r^2}} - \varphi_1(s,z|a).$$

Cette formule définit le mouvement du liquide au delà de l'orifice. On peut imaginer que tout ou partie de l'espace inférieur contienne un liquide de même densité que le premier, qui participe à son mouvement de telle sorte que les deux mouvements se raccordent, à chaque instant, sans aucune discontinuité. La formule (4) est alors valable dans tout le liquide de l'espace z < 0 et fait notamment connaître a posteriori, en fonction de  $\omega(a)$  et de  $\psi(s|a)$ , les conditions aux limites auxquelles doit satisfaire le liquide inférieur. Celui-ci est animé, avant l'ouverture de l'orifice, d'un mouvement permanent défini par

$$\varphi_{2}(s, z \mid 0) = \frac{2}{\pi} \frac{\partial}{\partial z} \int_{0}^{\pi} d\Theta \int_{0}^{z} \varphi\left(\sqrt{s^{2} - r^{2} + 2 \operatorname{isr} \cos \Theta}, o \mid 0\right) \frac{r dr}{-\sqrt{z^{2} - r^{2}}},$$
avec
$$\varphi(s, o \mid 0) = \int_{0}^{s} f(s \mid a') \, \omega(a') \, da'.$$

La pression, dans ce mouvement, est donnée par

$$\frac{p}{\rho} = -\frac{V^2}{2} - g(z+h) - 2\psi(0\mid 0).$$

Si  $\psi(o|o) < -\frac{gh}{2}$ , cette pression sera positive dans une certaine région voisine de l'origine et, si  $\psi(o|o) > -gh$ , il y aura, à partir de l'instant zéro, écoulement du liquide supérieur dans le liquide inférieur.

Si, lorsque a tend vers c, t croît indéfiniment  $[\lim_{a=c} (c-a)\omega(a) \neq 0]$ , il peut exister un mouvement permanent asymptote. Pour l'obtenir, il suffira de faire a=c dans les formules (3) et (4). Dans ce cas, l'expression de la vitesse suivant Os,

$$\varphi'_{s}(s, o | c) = \int_{0}^{s} f'_{s}(s | a') \omega(a') da' + \int_{0}^{c} \psi'_{s}(s | a') \omega(a') da'.$$

<sup>(1)</sup> VITO VOLTERRA, Esercizi di fisicci matematica (Rivista di Matematica, 4, 1894, p. 8).

doit avoir un sens pour  $0 \le s \le c$ , ce qui exige notamment que l'on ait

$$\psi(s \mid c) + gh \equiv 0$$
, et, par suite,  $\psi'_{s'}(s \mid c) \equiv 0$ .

Le cas le plus simple est celui où  $\psi(s-a)$  ne dépend pas de s. On a alors

$$\varphi_2(s, z \mid a) = \varphi_2(s, z \mid 0) - 2 \int_0^a \psi(a') \omega(a') da' - \varphi_1(s, z \mid a).$$

Ce mode d'écoulement altère d'autant moins les vitesses du liquide inférieur que l'on est plus loin de l'orifice. On peut résoudre, dans ce cas, le problème inverse : Connaissant le mouvement permanent initial, calculer le produit  $[\psi(a) + gh]\omega(a)$ . On est ramené à la résolution d'équations de Volterra de première espèce.

AÉRODYNAMIQUE. — Sur la détermination cinématographique des polaires en vol des oiseaux, des planeurs et des avions. Note de MM. HUGUENARD, MAGNAN et SAINTE-LAGUE, présentée par M. A. Rateau.

Si les qualités aérodynamiques des oiseaux se déterminent mal en tunnel aérodynamique qu'il s'agisse d'animaux vivants ou naturalisés, par contre il est possible d'arriver à cette détermination par un procédé chronophotographique qui a l'avantage de donner les valeurs de la résistance et de la portance pendant le vol aussi bien pour un oiseau vivant que pour un avion à moteur.

Ce procédé consiste à suivre les évolutions dans un plan connu d'un oiseau ou d'un avion, en les visant au travers d'un cadre-repère, à mailles carrées, au moyen d'une cinémitrailleuse à double objectif du type de celle imaginée par Huguenard, Magnan et Planiol (¹) et qui fournit simultanément sur le film une image nette du cadre-repère et du volateur. On obtient ainsi avec précision les trajectoires géographiques de ce dernier.

La connaissance de telles trajectoires permet, dans certains cas, de résoudre un problème analogue au problème de balistique inverse et d'en déduire les lois de la résistance de l'air sur le corps en mouvement et par conséquent les polaires d'un oiseau en vol plané, d'un planeur ou d'un avion soustrait à l'action de son hélice.

Soient X et Z les coordonnées du planeur rapportées à deux axes, l'un horizontal OX, l'autre vertical OZ. La résistance et la portance sont

<sup>(1)</sup> Recherches expérimentales sur les conditions du vol des oiseaux et des avions (La Technique aéronautique, 17º année, nouvelle série, nº 57, 15 juillet 1926, p. 220).

données par

$$\begin{split} \mathbf{F}_x &= \frac{a\,\mathbf{S}}{2\,g}\,c_x\,\mathbf{v}^2 = \mathbf{A}\,\frac{\mathbf{P}}{g}\,\mathbf{v}^2,\\ \mathbf{F}_z &= \frac{a\,\mathbf{S}}{2\,g}\,c_z\,\mathbf{v}^2 = \mathbf{B}\,\frac{\mathbf{P}}{g}\,\mathbf{v}^2. \end{split}$$

On a, avec les angles marqués sur la figure 1,

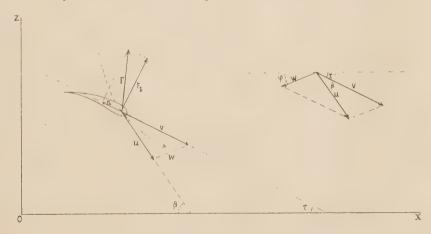
$$\frac{dX}{dt} = u\cos\beta = v\cos\tau - w\cos\varphi,$$

$$\frac{dZ}{dt} = u\sin\beta = -v\sin\tau - w\sin\varphi.$$

On en déduit, en dérivant et comparant F, et F,

$$\begin{split} \frac{dv}{dt} &= -\frac{dw}{dt}\cos\left(\phi + \tau\right) - w\frac{d\phi}{dt}\sin\left(\phi + \tau\right) - Av^2 + g\sin\tau = M - Av^2, \\ v\frac{d\tau}{dt} &= -\frac{dw}{dt}\sin\left(\phi + \tau\right) - w\frac{d\phi}{dt}\cos\left(\phi + \tau\right) - Bv^2 + g\cos\tau = N - Bv^2. \end{split}$$

Les variables sont ici v,  $\tau$ ,  $\omega$ , et leurs dérivées par rapport à t. Leur connaissance permet, à l'aide de l'opération ci-dessus, d'avoir A et B, c'est-



à-dire les polaires en plein vol, l'intégration se faisant par la méthode des arcs successifs déjà employée en balistique. La cinémitrailleuse fournit directement c et  $\tau$  à des intervalles de temps de  $\frac{1}{16}$  de seconde suffisamment petits pour cette intégration. Dans le cas de vent nul, w et sa dérivée n'interviennent pas et la cinémitrailleuse suffit à elle seule pour donner  $\Lambda$  et B, c'est-à-dire les polaires de l'oiseau ou du planeur.

Quant à l'avion à moteur, nous ramenons son cas à celui du planeur

grâce au dispositif suivant. Nous plaçons deux Venturi multiples, l'un derrière l'hélice, l'autre un peu en dehors de la voilure et nous les relions à un manomètre différentiel que le pilote maintient au zéro en agissant sur le moteur. Dans ces conditions le vent relatif est le même avant et après l'hélice dont l'action sur le planeur est alors nulle.

S'il y a du vent, la connaissance antérieurement acquise de la polaire permet d'étudier les trajectoires et le régime du vent et par là de contrôler cette polaire. En outre l'étude du vent et par conséquent la détermination des polaires en plein vol peut être faite directement par l'enregistrement cinématographique de traînées de fumée émises à intervalles réguliers d'environ une demi-seconde par le volateur. La cinémitrailleuse à cadrerepère donne ainsi, outre la trajectoire géographique, v,  $\tau$ , w,  $\varphi$  et leurs quatre dérivées.

Une telle méthode permet en outre d'aborder toute une série de recherches expérimentales intéressant le vol des oiseaux et la sécurité des avions et conduisant à la solution de problèmes considérés jusqu'ici comme très difficiles : influence du souffle de l'hélice, influence de l'hélice en vol piqué et de l'hélice freinée par le moteur.

Au cours des recherches que nous avons déjà poursuivies sur ce sujet, nous avons déterminé avec la cinémitrailleuse à cadre-repère la vitesse d'un avion parcourant une base dans les deux sens. En même temps un indicateur placé sur le même aéroplane enregistrait les vitesses aérodynamiques instantanées. Les deux méthodes ont donné des résultats concordants à 1,5 pour 100 près. Un accord analogue a été obtenu entre les valeurs des accélérations relevées sur les trajectoires et celles fournies directement par l'accélérographe. La mesure des autres grandeurs intervenant dans les équations peut s'effectuer avec une précision du même ordre, ce qui permet d'avoir les polaires avec une approximation aussi grande que celle donnée par l'étude des maquettes en soufflerie, sans qu'il soit nécessaire de faire dans le premier cas les corrections dues aux supports, haubans, interaction des parois et indispensables dans les recherches au tunnel aérodynamique.

AÉRODYNAMIQUE. — Sur le mouvement autour d'une plaque plane en rotation. Note de M. E. Carafoli, présentée par M. Rateau.

Soient:

AB = c la profondeur d'une plaque dont la longueur infinie est supposée perpendiculaire au plan du mouvement;

 $\Theta x_1 y_1$ , un système d'axes fixes dans ce plan;

Oxy, un autre système d'axes liés avec la plaque, dont l'axe Ox, passant par le centre Q de la plaque, fait l'angle  $\alpha$  avec elle. La distance OQ est égale à h;

U, V, les composantes de la vitesse du courant à l'infini sur  $Ox_1$  et  $Oy_1$ , de directions négatives par rapport à ces axes;

ω, la vitesse de rotation de la plaque autour de l'axe Oz passant par l'origine;

$$\theta \stackrel{!}{=} \theta_0 + \int_0^t \omega \, dt$$
, l'angle de O $x$  avec O $x_1$ ;

 $z = x + iy(\bar{z} = x - iy)$ , la variable complexe dans le plan O xy de la plaque;

 $\dot{\xi} = \xi + i\eta(\bar{\xi} = \xi - i\eta)$ , la variable complexe dans un autre plan  $Q\xi\eta$ ;

 $z=h+e^{ilpha}\Bigl(\zeta+rac{c^2}{16\,\zeta}\Bigr)$ , la relation permettant la transformation conforme du cercle générateur dans le plan  $\zeta$  en la trace AB de la plaque dans le plan z.

Par une méthode analogue à celle de M. Caldonazzo (†) nous avons obtenu le potentiel complexe du mouvement autour d'une plaque tournante plongée dans un courant de vitesses — U et — V à l'infini. Si  $a = \frac{c}{4}$  représente le rayon du cercle générateur dans le plan  $\zeta$ , le potentiel autour de ce cercle peut s'écrire :

(1) 
$$f(\zeta) = -\operatorname{U}\left(\zeta e^{i(\theta+\alpha)} + \frac{a^2 e^{-i(\theta+\alpha)}}{\zeta}\right) + i\operatorname{V}\left(\zeta e^{i(\theta+\alpha)} + \frac{a^2 e^{-i(\theta+\alpha)}}{\zeta}\right) - i\left[\frac{z\omega a^2 h\cos\alpha}{\zeta} + \frac{\omega a^4}{\zeta^2}\right].$$

L'expérience montre qu'à ce potentiel acyclique s'en superpose un autre, cyclique, de sorte qu'on peut ajoutér à l'expression (1) un terme :  $-\frac{i\Gamma}{2\pi}ln\zeta$ .

Pour calculer la résultante générale  $(R = R_x + iR_y)$  et le moment résultant (M) par rapport à l'origine, nous allons appeler  $\varphi$  et  $\psi$  le potentiel et la fonction du courant par rapport aux axes mobiles et  $\varphi_1$ ,  $\psi_1$ , les mêmes fonctions par rapport aux axes fixes. Dans ces conditions,

(2) 
$$R = -\frac{i\rho}{2} \int_{c} \left[ \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)^{2} + \left( \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right)^{2} \right] dz - i\rho \int_{c} \frac{\partial \varphi_{1}}{\partial t} dz$$
$$= -\frac{i\rho}{2} \int_{c} \frac{\overline{df}}{dz} \frac{df}{dz} dz - i\rho \int_{c} \frac{\partial \varphi_{1}}{\partial t} dz,$$

(3) 
$$\mathbf{M} = -\frac{\rho}{2} \int_{\mathbb{C}} \left[ \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right)^2 \right] (x \, dx + \mathbf{y} \, dy) - \rho \int_{\mathbb{C}} \frac{\partial \varphi_1}{\partial t} (x \, dx + \mathbf{y} \, dy).$$

<sup>(1)</sup> B. CALDONAZZO, Vorträge aus dem Gebiete der Hydro und Aerodynamik. (Herausgegeben von Th. v. Karman und T. Levi-Civita, p. 175. Verlag Julius Springer, Berlin).

Si  $\chi(\chi_4)$  représente la fonction du courant dans le mouvement relatif par rapport à la plaque en rotation, on aura

$$\chi = \psi + \frac{\omega}{2}(x^2 + y^2), \qquad \chi_1 = \psi_1 + \frac{\omega}{2}z.\overline{z} \qquad \text{et} \qquad \frac{\partial \chi_1}{\partial t} = \frac{\partial \psi_1}{\partial t} + \frac{\omega'}{2}z\overline{z}$$

et par conséquent

$$\begin{split} -i\rho \int_{c} \frac{\partial \varphi_{1}}{\partial t} dz = & -i\rho \int_{c} \left( \frac{\partial \varphi_{1}}{\partial t} + i \frac{\partial \psi_{1}}{\partial t} \right) dz - \frac{i\rho}{2} \omega' \int (z\overline{z}) dz \\ = & -i\rho \int_{c} \frac{\partial f_{1}}{\partial t} - \frac{i\rho}{2} \omega' \int_{c} (z\overline{z}) dz \end{split}$$

avec

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} = \frac{df}{dz}\frac{\partial z}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial t} = -i\omega z \frac{df}{dz} + \frac{\partial f}{\partial t}.$$

D'autre part,

$$\frac{\partial \varphi}{\partial n} = -\frac{\partial \psi}{\partial s} = \omega \left( x \frac{dx}{ds} + y \frac{dy}{ds} \right) = \frac{\omega}{2} \frac{d(z\overline{z})}{ds},$$

$$\left( \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right)^2 = \left( \frac{\partial \varphi}{\partial s} \right)^2 + \left( \frac{\partial \varphi}{\partial n} \right)^2 = \left( \frac{\partial \varphi}{\partial s} + i \frac{\partial \psi}{\partial s} + i \frac{\partial \varphi}{\partial n} \right)^2 + \left( \frac{\partial \varphi}{\partial n} \right)^2.$$

$$= \left( \frac{df}{dz} \right)^2 \left( \frac{dz}{ds} \right)^2 + 2i \frac{df}{dz} \frac{dz}{ds} \frac{\partial \varphi}{\partial n}.$$

On a finalement

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}x + i\mathbf{R}y = -\frac{i\rho}{2} \int_{c} \frac{\overline{df}}{dz} \frac{df}{dz} dz - \omega\rho \int_{c} z \frac{df}{dz} dz - i\rho \int_{c} \frac{\partial f}{\partial t} dz - \frac{i\rho}{2} \omega' \int_{c} (z\overline{z}) dz$$

ou, pour mettre en évidence le terme de Blasius,

$$(2') \ \ \mathbf{R} = \frac{\overline{i\,\rho}}{2} \int_{c} \left(\frac{df}{dz}\right)^{2} dz - \rho\omega \int_{c} \frac{\overline{df}}{dz} \, d\left(z\overline{z}\right) - \omega\rho \int_{c} \frac{df}{dz} \, z \, dz - i\,\rho \int_{c} \frac{df}{\partial t} - \frac{i\,\rho}{2}\,\omega' \int_{c} \left(z\overline{z}\right) dz.$$

D'une manière analogue on trouve pour le moment résultant

(3') 
$$\mathbf{M} = (\text{partie réelle}) \left\{ -\frac{\rho}{2} \int \left(\frac{df}{dz}\right)^{2} z \, dz - i\omega \frac{\rho}{2} \int_{c} \frac{df}{dz} z \, d(z\overline{z}) - \frac{\rho}{2} \int_{c} \left[\frac{\partial f_{1}}{\partial t} + \frac{\omega'}{2}(z\overline{z})\right] d(z\overline{z}) \right\},$$

$$\mathbf{M} = -(\text{p. r.}) \frac{\rho}{2} \quad \left\{ \int_{c} z \left(\frac{df}{dz}\right)^{2} dz + \int_{c} \frac{\partial f}{\partial t} d(z\overline{z}) \right\}.$$

Si l'on considère maintenant que le courant à l'infini a une vitesse constante égale seulement à la composante sur  $Ox_1(U = \text{const.}, V = 0)$  et que la vitesse de rotation de la plaque soit constante, on trouve les expressions

suivantes pour la résultante et pour le moment résultant :

$$\mathbf{R} = i\rho \mathbf{U} \mathbf{\Gamma} e^{-i\omega t} - 2 i\pi\rho \omega a^2 \mathbf{U} e^{-i\omega t} + 8\pi\rho \omega^2 a^2 h \cos\alpha e^{i\alpha} - \rho \omega h \cos\alpha \mathbf{\Gamma} e^{i\alpha} + 6 i\pi\rho \omega u^2 \mathbf{\Gamma} e^{i(\omega t + \alpha)} - \rho \omega h \mathbf{\Gamma}$$

par rapport aux axes mobiles, ou

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_1 &= \mathbf{R} e^{i\omega t} = i\rho \mathbf{U} \mathbf{\Gamma} - 2 i\pi\rho \omega a^2 \mathbf{U} + 8\pi\rho \omega^2 a^2 h \cos \alpha^{i(\omega t + \alpha)} + 6 i\pi\rho \omega a^2 \mathbf{U} e^{i(2\omega t + \alpha)} \\ &- \rho \omega h \cos \alpha \mathbf{\Gamma} e^{i(\omega t + \alpha)} - \rho \omega h \mathbf{\Gamma} e^{i\omega t} \end{aligned}$$

par rapport aux axes fixes, et

$$\mathbf{M} = \rho h \mathbf{U} \Gamma \cos \omega t + 2 \pi \rho \alpha^2 \mathbf{U}^2 \sin 2(\omega t + \alpha).$$

Leurs valeurs moyennes sont respectivement:

(4) 
$$R_1(m) = i\rho U(\Gamma - 2\pi\omega a^2), \quad M(m) = 0.$$

AVIATION. — Sur les grands raids sans escale et le record de distance en avion. Note de M. Louis Breguet, présentée par M. Rateau.

Il est facile de voir qu'un avion donné, de poids total initial Pkg, emportant  $C_0$ kg de combustible et de lubrifiant, effectuera le plus long parcours sans escale si, à chaque instant du vol, la fonction  $\frac{m}{\eta} \frac{c_x}{c_z}$  est minimum (m est la consommation horaire spécifique du moteur et  $\eta$  le rendement de l'hélice).

Pour que cette fonction reste constamment minimum, il faudrait que le pilote, dès le début de son vol, règle l'admission A du mélange carburé du moteur de façon à obtenir, en palier, un nombre de tours  $n_0$  déterminé d'avance comme optimum (auquel correspond une vitesse aérodynamique V et un angle d'incidence des ailes i) et qu'il laisse l'avion prendre de l'altitude, à mesure qu'il se déleste du combustible consommé, en maintenant n sensiblement constant et en agissant convenablement sur la correction altimétrique de la carburation. A, V et i resteraient alors sensiblement constants et, seule, l'altitude du vol varierait en croissant constamment.

En fait, dans la pratique, les pilotes ne peuvent maintenir constamment l'avion à ce régime théoriquement optimum. Ils doivent en effet, en premier lieu, s'élever assez rapidement dès le départ afin d'atteindre une altitude suffisante pour la sécurité. Une fois l'avion délesté d'une forte partie de son combustible, le pilote ne peut le laisser s'élever trop haut en raison de

la fatigue physiologique du vol à haute altitude. Enfin le pilote doit constamment composer avec les circonstances atmosphériques défavorables

(nuages et vents) et les exigences de la navigation.

C'est pourquoi les grands raids accomplis en 1926 sur mon appareil type XIX ont été réalisés à une altitude variant entre 1500 et 3000<sup>m</sup>, l'altitude de 4000<sup>m</sup> n'ayant été atteinte qu'accidentellement, alors qu'à la fin du vol l'altitude la plus avantageuse aurait dû être de 7500<sup>m</sup> au moins.

Au cours de leur vol Paris-Djask, Costes et Rignot — détenteurs actuels du record du monde de distance par 5385<sup>km</sup> — ont parcouru effectivement sur la carte 5600<sup>km</sup>; ils ont dû atterrir, en raison de la nuit, sans avoir consommé tout le combustible de leurs réservoirs.

Il a été estimé que ce reste de combustible aurait pu permettre environ 500<sup>km</sup> de parcours supplémentaire. Le rayon pratique de l'avion a donc été de 6100<sup>km</sup>. Celui que nous avions calculé était de 6200<sup>km</sup> par vent nul.

Dans les conditions où ce vol a été effectué, la valeur moyenne de la fonction  $\frac{m}{\eta} \frac{c_x}{c_z}$  a été de 0,035.

Le calcul montre que, si le pilote avait pu conduire son appareil au régime optimum théorique cité plus haut, cette fonction aurait eu constamment sa valeur minima 0,031. Le rayon d'action aurait alors été porté à 7000<sup>km</sup>.

Pour l'avion cité, muni d'un moteur Hispano-Suiza de 550<sup>ch</sup>, l'excédent relatif de puissance à pleine charge était de 55 pour 100. Le poids au départ P était de  $4160^{kg}$ , pour un coefficient de sécurité de 5 à l'essai statique. Le poids propre en fin de vol était de  $1850^{kg}$ , sur lesquels  $280^{kg}$  correspondaient au poids du pilote, du passager, de leurs bagages et de différents équipements. La charge de combustible représentait donc 1,25 fois le poids propre de l'avion. Quant au poids p du planeur, il était de 16 pour 100 seulement du poids total P. Cette valeur de 0,16 du rapport  $\frac{\rho}{P}$  réalisée sur l'avion en question est considérée comme très faible:

Ce progrès résulte du perfectionnement du procédé de construction et de l'emploi judicieux des alliages légers.

Je prévois qu'on pourra, à assez brève échéance, obtenir pour la fonction  $\frac{m}{\eta} \frac{c_x}{c_z}$  une valeur moyenne pratique, c'est-à-dire sans avoir à atteindre des altitudes de plus de  $4000^{\text{m}}$ , de 0,03. L passerait alors, les rapports entre les différents poids considérés restant les mêmes, à  $7000^{\text{km}}$  (et à  $7900^{\text{km}}$  en volant au régime optimum qui implique alors une altitude de fin de vol de l'ordre de  $8000^{\text{m}}$ ).

Je pense même que, par des allégements déjà réalisés, de l'ordre de 20 pour 100 sur le poids spécifique du moteur et de 10 pour 100 sur le poids du planeur, des rayons d'action de l'ordre de 9000 m au régime optimum deviendront à brève échéance possibles, la charge de combustible s'élevant alors à 1,5 fois le poids propre en fin de vol et l'excédent relatif de puissance au départ restant de 50 pour 100.

#### Observations de M. RATEAU sur la Note de M. Louis Breguet.

Les considérations de M. L. Breguet me paraissent entièrement en accord avec celles que je développais dans ma Note à l'Académie du 16 février 1920 (†), où, pour être aussi exact que possible, je tenais compte de l'influence des résistances passives sur la décroissance du couple avec l'altitude. M. Breguet trouve des distances franchissables plus fortes que moi, parce qu'il donne à la fonction  $\frac{m}{\eta} \frac{c_x}{c_z}$  (que je prends sous forme inverse puisque les distances lui sont proportionnelles), que je désignais alors par  $\frac{\rho}{E_0} \frac{Y}{X}$ , les valeurs 28,5 et 33, tandis que je supposais seulement 24.

En effet, depuis sept ans, on a fait quelques progrès sur le rendement des hélices, sur la consommation spécifique des moteurs (en forçant le rapport de compression) et surtout sur la « finesse » des avions; le chiffre  $\frac{1}{8.5}$ , qui me paraissait être le maximum réalisé par les meilleurs appareils de ce moment, a pu être réduit aujourd'hui à  $\frac{1}{10}$ , peut-être même à  $\frac{1}{11}$ .

En partant de ce dernier chiffre, admettant une consommation spécifique d'essence et d'huile de  $225^{\circ}$  par cheval-heure au sol (ce qui semble être le minimum actuellement) et un rendement d'hélice de 0.78 qu'il ne faut guère espérer dépasser, la fonction ci-dessus prend la valeur  $38_{\circ}$  un peu supérieure à celle admise par M. Breguet. Tous les chiffres de distances du tableau que je donnais dans ma Note doivent être multipliés par  $\frac{38}{24} = 1.58$ , et, en particulier, la distance  $\mathcal{L}_m$  de  $5622^{\rm km}$ , correspondant au coefficient  $\frac{P_0}{P} = 2.5$  qui est l'hypothèse finale de M. Breguet, devient  $8900^{\rm km}$ , sensiblement la même que celle qu'il trouve.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 170, 1920, p. 364.

De nouvelles améliorations, qu'on saura sans doute réaliser dans un avenir assez proche, permettront, je pense, d'abaisser à  $\frac{1}{12}$  le coefficient de finesse et de porter le coefficient de charge d'essence  $\frac{P_0}{P}$  à 3 (au lieu de 2,25 pour l'appareil de Costes).

La formule (18) de ma Note permet de voir que, dans ces conditions, la distance franchissable pourrait atteindre environ 11000km. Il faudrait alors voler à des altitudes considérables, dépassant 8000m en fin de course.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — Interprétation physique de l'équation de quantification des systèmes continus. Note de M. Th. De Donder, présentée par M. G. Kænigs.

L'équation de quantification de L. de Broglie et E. Schrödinger étendue aux systèmes continus peut s'écrire (1)

(1) 
$$\mathbf{F}(\psi) \equiv \Box \psi - 2(ke) \sum_{\varphi=1}^{r} \mathbf{Q}^{\varphi} \frac{\partial \psi}{\partial q_{\varphi}} + (ke)^{2} \left[ \mathbf{Q} - \left( \frac{\tau_{m}}{\tau_{e}} \right)^{2} \right] \psi = \mathbf{0},$$

où  $\tau_m$  et  $\tau_e$  représentent respectivement l'intégrale de  $\delta \tau_m$  et  $\delta \tau_e$  étendue au système continu considéré à f degrés de liberté; on a posé ici

(2) 
$$\tau_{\dot{m}} P_{\phi \psi} \equiv \int g_{\phi \psi}^{\star} \, \delta \tau_{\dot{m}}; \qquad \tau_{e} Q_{\phi} \equiv \int \Phi_{\phi}^{\star} \, \delta \tau_{e}.$$

On a introduit dans (1) le dalembertien

(3) 
$$\Box \psi \equiv \frac{1}{\sqrt{-P}} \sum_{\alpha} \frac{\partial}{\partial q_{\alpha}} \left[ \sqrt{-P} \sum_{\alpha} P^{\alpha \psi} \frac{\partial \psi}{\partial q_{\alpha}} \right],$$

où P représente le déterminant des  $P_{\varphi\psi}$  et où les  $P^{\varphi\psi}$  sont les mineurs des  $P_{\varphi\psi}$ , divisés par P. Rappelons aussi que k représente l'imaginaire pure Ki ou  $\frac{2\pi}{ch}i$ . Enfin, la fonction  $\psi$  de Schrödinger étant complexe, nous pourrons l'écrire

(4) 
$$\psi = (\mathbf{A} + i\mathbf{B}) \, \varepsilon^{i\mathbf{K}\mathbf{S}}.$$

Pour les notations, on se reportera à ces deux Notes.

<sup>(1)</sup> Voir l'équation (14) de ma Note parué dans ces Comptes rendus, 184, 1927, p. 439-441. Voir aussi l'équation (52) de ma Note parue dans les Bulletins de l'Ac. roy. de Belgique (Cl. des Sciences), 13, 1927, p. 1-11.

où  $\varepsilon$  est la base des logarithmes népériens, où A et B sont des fonctions réelles de  $q_1 \dots q_f$ , et où enfin, S est la fonction réelle de Jacobi satisfaisant, en vertu de la Gravifique einsteinienne, à l'équation

(5) 
$$[S] = \sum_{\gamma} \sum P^{\varphi \psi} \left[ \frac{\partial S}{\partial q_{\varphi}} - e Q_{\varphi} \right] \left[ \frac{\partial S}{\partial q_{\psi}} - e Q_{\psi} \right] - \left( \frac{e \tau_m}{\tau_c} \right)^2 = o.$$

Supposons (4) dans (1); en tenant compte de (5), on trouve, après quelques calculs (1), la partie réelle et la partie imaginaire pure de  $F(\psi)$ ; d'où, les deux équations *équivalentes* à (1), en vertu de (5),

(6) 
$$\frac{1}{\sqrt{-P}} \sum_{z} \frac{\partial (\sqrt{-P} x^{\varphi})}{\partial q_{\varphi}} = \frac{d \log(A^{2})}{ds} + K^{\star} \frac{\Box B}{A} = \frac{d \log(B^{2})}{ds} - K^{\star} \frac{\Box A}{B}$$

où l'on a posé  $K^* \equiv \frac{\tau_e}{e\tau_m K}$ ; rappelons que  $x^{\varphi} \equiv \frac{dq_{\varphi}}{ds}$ . Le premier membre de (6) peut aussi s'écrire (2)

$$\frac{\frac{d(\delta_n)}{ds}}{\frac{\delta_n}{\delta_n}},$$

si l'on pose  $\partial_n \equiv \sqrt{-P} \partial q_1 \dots \partial q_f$ ; rappelons que  $\partial s \equiv 0$ . Dans (7), on a passé à la limite; la variété à laquelle on étend l'intégrale  $\int \sqrt{-P} \partial q_1 \dots \partial q_f$  tend vers le point  $(q_1 \dots q_f)$  de l'espace des configurations du système considéré.

Conclusion. — Les systèmes moléculaires continus formant, par leur ensemble, une source lumineuse dont le spectre est régi par l'équation fondamentale (1), sont soumis aux changements statistiques définis par (7) et (6). Réciproquement, de ces lois statistiques on pourra, grâce à la Gravifique eisteinienne, déduire rigoureusement l'équation fondamentale (1).

<sup>(1)</sup> Ces calculs deviennent fort simples si l'on introduit la fonction auxiliaire  $\psi^* \equiv \varepsilon^{iKS}$ ; on aura donc  $\psi \equiv (A + iB)\psi^*$ . Cette fonction  $\psi^*$  est identique à la fonction  $\psi$  qui figure dans ma Note susmentionnée des Bull. de l'Ac. Roy. de Belgique (5 mars 1927).

<sup>(2)</sup> Si A et B sont constants, on sera un invariant intégral des équations régissant le mouvement du système.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — Sur l'interprétation analytique des spectres X des acides gras et de leurs mélanges. Note (1) de M. Jean-Jacques Trillat, présentée par M. M. de Broglie.

Les acides gras sont susceptibles de prendre plusieurs formes cristallines distinctes, ainsi que le montrent les spectres de rayons X obtenus par la méthode du cristal tournant. Piper, Malkin et Austin (²) ont pu mettre ainsi en évidence trois formes distinctes de l'acide stéarique, correspondant à des distances réticulaires de 40Å, 44Å et 46Å; la valeur obtenue dépend seulement de la façon dont a été préparé l'échantillon, ainsi que de la pureté de celui-ci.

- 1. Obtention des diverses formes cristallines des acides gras purs. Ces phénomènes pourraient être une cause d'erreur dans l'interprétation des spectrogrammes de ces corps; aussi est-il nécessaire de donner quelques précisions sur la technique de la méthode, afin de montrer que celle-ci conserve sa valeur analytique moyennant quelques précautions simples.
- a. Les acides gras purs, orientés par fusion sur une lame de verre, fournissent toujours un seul et unique spectre, correspondant aux distances réticulaires trouvées par Müller et Shearer d'une part, et par moi-même d'autre part (³); il en est de même lorsque l'acide est obtenu par évaporation d'une solution alcoolique. Ces résultats ont été établis à la suite d'un très grand nombre d'essais que j'ai effectués; ils concordent avec ceux de Piper, Malkin et Austin. On peut donc dire que lorsque la cristallisation se fait librement et sans contrainte, on retrouve toujours le même spectre.
- b. Si l'orientation est obteuue par simple pression à froid, ou encore si la cristallisation se fait par évaporation d'une solution éthérée (Thibaud) (4), il peut apparaître en outre de nouvelles raies correspondant à l'apparition d'autres formes cristallines; ceci est dû sans doute à des conditions opératoires capables d'affecter la cristallisation.
- c. La présence de traces d'impuretés dans les acides gras ne fait pas varier leur spectre fondamental, comme j'ai pu le constater en opérant par fusion ou évaporation de solutions alcooliques sur des acides de provenances

(2) Journ. of Chem. Soc., 127, 1926, p. 2310.

(1) Comptes rendus, 183, 1926, p. 24.

<sup>(1)</sup> Séance du 21 mars 1927.

<sup>(3)</sup> Annales de Physique, 10e série, 6, juillet-août 1926, p. 61.

et de préparations diverses, présentant de petites différences dans les points de fusion. Ceci est important en analyse, où l'on ne sépare que très difficilement les dernières traces d'impuretés; toutefois, dans le cas où la proportion de celles-ci devient considérable, au point de donner lieu à un mélange, les résultats peuvent être différents (voir plus loin).

d. Avec les couches orientées provenant de l'attaque des métaux par les acides gras, on n'observe jamais qu'un seul spectre.

Ces observations montrent que, moyennant des précautions simples (orientation par fusion ou par évaporation d'une solution alcoolique), les spectres obtenus ne présentent pas de variations et que, par conséquent, la méthode analytique basée sur la spectrographie X de ces corps conserve tout son intérêt.

- 2. Étude des mélanges d'acides gras. J'ai étudié de la même manière des mélanges d'acides gras à proportions variables, orientés soit par fusion, soit par évaporation de solutions alcooliques. Les résultats détaillés de ces recherches seront publiés dans un autre recueil; ils peuvent se résumer de la façon suivante :
- a. Les spectres obtenus avec des mélanges d'acides gras sont, en général, composés de raies floues, dues sans doute à des phénomènes de distorsion des plans réticulaires.
- b. La position des raies ne peut pas être prévue à l'avance d'après les proportions de chaque constituant.
- c. Le spectre obtenu paraît dépendre des conditions dans lesquelles se fait l'orientation; dans tous les cas, on obtient toujours une distance réticulaire voisine de celle de l'acide possédant le plus grand nombre d'atomes de carbone, sauf pour de fortes proportions de l'acide inférieur (90 pour 100), auquel cas on retrouve un espacement voisin de celui de ce dernier corps. Ceci pourrait être attribué au fait que l'acide à point de fusion le plus élevé cristallise et s'oriente le premier; l'autre acide possède donc une orientation mauvaise ou nulle; si toutefois la proportion du premier baisse par trop par rapport à celle du second, ce dernier se manifestera à son tour et finira par donner son spectre.
- d. On n'obtient pas les spectres séparés de chacun des acides du mélange, quand ces acides sont deux termes consécutifs (acide palmitique + acide stéarique); si les deux acides comportent un nombre d'atomes de carbone assez différent (acide myristique ou laurique + acide stéarique), on peut observer ce dédoublement. J'ai fait cependant remarquer que la présence de certains corps étrangers abaissant le point de fusion du mélange permet l'orientation

de deux acides voisins et l'obtention d'un spectre dédoublé (cas de l'acide margarique). Dans le cas des triglycérides orientés par fusion, on obtient toujours les raies de chacun des constituants du mélange sans précautions spéciales; j'ai pu suivre de cette façon la présence de margarine dans des beurres falsifiés.

c. L'étude des mélanges d'acides gras montre que l'orientation sur verre peut n'être pas suffisante pour renseigner sur la composition qualitative du mélange; l'orientation sur lame métallique (Pb par exemple) apporte ici aussi un éclaircissement au problème.

CHIMIE PHYSIQUE. — Sur la possibilité de modifier à volonté le signe électrique des colloïdes. Note de M. A. Boutaric et M<sup>ne</sup> G. Perreau, présentée par M. J. Perrin.

Nous avons signalé (†) l'existence de deux zones dans la floculation des solutions colloïdales par les électrolytes dont l'un des ions est polyvalent. La floculation s'observe pour des concentrations de l'électrolyte comprises entre deux limites a et b (b > a) et pour celles supérieures à une troisième limite c (c > b). Aucune floculation n'a lieu pour les concentrations de l'électrolyte inférieures à a ou comprises entre b et c. Le phénomène se produit avec des électrolytes à cation polyvalent dans les sols à granules négatifs et avec les électrolytes à anion polyvalent dans les sols à granules positifs.

1. Nous avons étudié systématiquement l'influence qu'exerce l'addition de quantités croissantes de l'électrolyte sur la vitesse de transport électrique des granules. La méthode consiste à mesurer simultanément, dans un même circuit, la vitesse de transport v pour le colloïde dilué dans un égal volume de solution électrolytique et la vitesse  $v_0$  pour le colloïde dilué dans un égal volume d'eau. Lorsque la concentration en électrolyte augmente de o à a, le quotient  $\frac{v}{v_0}$  diminue de 1 à o. Lorsque la concentration en électrolyte est comprise entre b et c, la vitesse v change de sens; la valeur absolue du quotient  $\frac{v}{v_0}$  part de zéro pour des concentrations égales à b, passe par un

<sup>(1)</sup> A. BOUTARIC et M<sup>11</sup> G. Perreau, Comptes rendus, 183, 1926, p. 205. — A. BOUTARIC ét M<sup>11</sup> L. DUPIN, Comptes rendus, 184, 1927, p. 326.

maximum inférieur à 1, puis décroît et s'annule pour une concentration égale à c.

2. Ainsi, en traitant un colloïde positif par un électrolyte à anion polyvalent sous une concentration comprise entre b et c et correspondant à la région de non-floculation, on obtient un colloïde négatif. De même, en traitant un colloïde négatif par un électrolyte à cation polyvalent sous une concentration comprise entre b' et c' et correspondant à la région de non-floculation, on obtient un colloïde positif. On peut donc modifier à volonté le signe électrique d'un colloïde. On peut même le modifier successivement un grand nombre de fois et, à partir d'un même sol initial, obtenir une série de colloïdes alternativement positifs et négatifs.

Soit A un sol d'hydrate ferrique positif contenant 18,75 de Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup> par litre. En le diluant avec un volume égal d'une solution de phosphate de soude de concentration 8.10<sup>-3</sup> N (cette concentration correspond à la région de non-floculation comprise entre b et c), on obtient un sol B à granules négatifs. Le sol négatif B présente deux zones de floculation avec les sels à cation polyvalent, notamment avec le chlorure d'aluminium. En diluant le sol B avec un volume égal d'une solution de chlorure d'aluminium de concentration 7,6.10<sup>-3</sup>N (cette concentration correspond à la région de non-floculation comprise entre b' et c'), on obtient un sol A, à granules à nouveau positifs. Ce sol positif A, présente deux zones de floculation avec le phosphate de soude. En diluant le sol A, avec un volume égal d'une solution de phosphate de soude de concentration 36.10<sup>-3</sup>N, on obtient un sol B, à granules négatifs. Dilué à son tour dans un volume égal d'une solution de chlorure d'aluminium de concentration 55.10<sup>-3</sup>N, le sol B, fournit un nouveau sol positif A<sub>2</sub> et ainsi dé suite.

Soit B une suspension negative de gomme-gutte contenant 15,336 de gomme-gutte par litre. En la diluant avec un volume égal d'une solution de chlorure d'aluminium de concentration  $5. \text{ to}^{-4} \text{ N}$  (cette concentration correspond à la région de non-floculation comprise entre b' et c'), on obtient une suspension A à granules positifs. La suspension positive A présente deux zones de floculation avecles sels à anion polyvalent, notamment avec le citrate de soude. En diluant la suspension A avec un volume égal d'une solution de citrate de soude de concentration  $50.10^{-4} \text{ N}$  (cette concentration correspond à la région de non-floculation comprise entre b et c), on obtient une suspension  $B_1$  à granules à nouveau négatifs. Diluée à son tour dans un volume égal d'une solution de chlorure d'aluminium de concentration  $4.10^{-4} \text{ N}$ , on obtient une suspension positive  $A_1$  et ainsi de suite.

3. Cette possibilité, pour ainsi dire indéfinie, de modifier à volonté le

signe d'un colloïde sous une influence ne faisant intervenir que des énergies extrêmement faibles nous paraît mériter de retenir l'attention. Il est extrêmement curieux qu'il suffise d'une très faible quantité d'un sel pour changer le signe électrique des granules, ce qui entraîne des modifications profondes dans les propriétés d'un colloïde et notamment lui permet de floculer lorsqu'on le met en présence d'un autre colloïde dont il avait primitivement lè signe et avec lequel il pouvait se mélanger sans qu'aucune floculation se produisît. Il ne paraît pas invraisemblable que le changement de signe des colloïdes sous l'influence de sels à ion polyvalent puisse jouer un rôle dans les ètres vivants et permette de comprendre la production de floculations accidentelles entre colloïdes qui, ayant habituellement le mème signe, peuvent se mélanger sans produire de floculation.

CHIMIE PHYSIQUE. — Formules pour la prévision des constantes azéotropiques des systèmes formés d'alcool et d'halogénure. Note de M. MAURICE LECAT, présentée par M. Le Chatelier.

Dans les systèmes formés d'alcool et d'halogénure, l'azéotropisme est toujours positif (†). Dans le cas de l'éthanol (éb.  $78^{\circ}, 3$ ) (²) et d'un monohalogénure, l'abaissement azéotropique (†)  $\delta$  est donné, d'une manière satisfaisante par la formule empirique :

(I) 
$$\delta(\Delta) = 12, 3 - 0,656\Delta + 6,0138\Delta^2 - 0,000112\Delta^3,$$

où  $\Delta$  désigne la valeur absolue de la différence entre les températures d'ébullition des deux constituants. En particulier,  $\delta(o) = 12, 3$  et  $\delta(5o) = o$  (si  $\Delta \ge 5o$ , il n'y a plus azéotropisme). Pour  $\Delta \le 2o$ , on peut prendre plus simplement

(I') 
$$\delta(\Delta) = 12,3-0,66\Delta + 0,014\Delta^2 - 0,0001\Delta^3$$
.

L'accord avec les données de l'expérience a lieu, à 0°, 3 près, pour les substances suivantes (³): chlorures d'isopropyle (éb. 36°, 25), d'allyle (45°, 7), de propyle (46°, 6), d'isobutyle (68°, 85), de butyle (78°, 05), d'isoamyle (99°, 8); en outre chloropropènes a cis (32°, 8) (4) et trans (37°, 4) (4); bromures d'éthyle (38°, 4), d'isopropyle (59°, 8), d'allyle (70°, 8), de propyle (71°, 0),

<sup>(1)</sup> M. LECAT, Comptes rendus, 183, 1926, p. 880.

<sup>(2)</sup> Sous la pression normale de 760mm, comme dans ce qui suit.

<sup>(3)</sup> Nous nous bornons aux cas où il y a azéotropisme et, par souci de brièveté, nous n'indiquons les références que pour les travaux d'autrui.

<sup>(4)</sup> MARG. CRAEN, Thèse Univ. Bruxelles, 1926, inédite.

d'isobutyle (90°,95), de butyle (100°,3), d'isoamyle (120°,3); en outre bromopropène  $\beta$  (48°,35) (¹) et 2 - bromobutène - 1 (81°,0) (²), iodures de méthyle (42°,6), d'éthyle (72°,3), d'isopropyle (89°,35), d'allyle (102°,0), de propyle (102°,4), d'isobutyle (120°,4). Mais on n'a encore aucune donnée sur les fluorures. L'excès è de  $\delta$  calculé sur  $\delta$  mesuré (et probablement entaché d'erreur) est : + 0,6 pour les bromopropènes  $\alpha$  cis (57°,8) (¹) et trans (63°,25) (¹), - 0,7 à - 0,9 pour le 2 - bromobutène - 2 trans (85°,55) (²), le 1 - bromobutène - 1 cis (86°,15) (²), le 2 - bromobutène - 2 cis (93°,9) (²) et le 1 - bromobutène - 1 trans (94°,7) (²).

Si l'halogénure contient plus d'un atome d'halogène, la divergence peut être plus grande. C'est ce qui a été constaté sur les bihalogénures suivants: bichlorométhane (éb.  $41^{\circ},3$ ;  $\varepsilon = +1,0$ ), chlorure d'éthylidène  $(57^{\circ}, 25; +1,0)$ , bichlorure d'acétylène cis  $(60^{\circ}, 25; +1,8)$  (3), chloracétol ( $69^{\circ}, 8; +1,1$ ), chlorobromoéthylène trans ( $75^{\circ}, 3; +1,5$ ) (†), chlorure d'éthylène  $(83^{\circ}, 7; +1, 5)$ , bibromométhane  $(98^{\circ}, 2; +1, 5)$ , bibromure d'acétylène cis (112°, 5; +1,1) (5). Pour les bihalogénures, ε serait donc de + 1,3 environ (6). Quant aux tribalogénures, ils obéissent en général assez bien à (1), par exemple : le trichloréthylène (86°,95; +0,3); les bichlorobromoéthylènes cis (113°,8; +0,5) (7) et asymétrique  $(107^{\circ}, 5 \text{ env.}; + 0.9)(^{\$});$  mais il v a exception pour les dérivés du méthane: chloroforme (61, 2; +2, 6), dichlorobromométhane  $(90^{\circ}, 1; +3, 3)$ , etc., substances qui par mixtion à l'éthanol déterminent un dégagement de chaleur, au moins pour certaines proportions, alors qu'avec les autres substances citées dans cette Note, c'est le contraire. Le tétrachlorure de carbone, à 0°, 5 près, satisfait à (1).

<sup>(1)</sup> G. CHAVANNE, Comptes rendus, 158, 1914, p. 1698.

<sup>(2)</sup> M. Lépingle, Bull. Soc. chim. France, 4e série, 39, 1926, p. 741.

<sup>(3)</sup> G. CHAVANNE, Bull. Soc. Chem. Belg. (dans la suite B. C. B.), 27, 1913, p. 205.

<sup>(4)</sup> H. VAN DE WALLE, B. C. B., 28, 1914-1919, p. 369.

<sup>(5)</sup> B. C. B., 27, 1913, p. 209.

<sup>(6)</sup> Toutefois, d'après Van de Walle on aurait  $\varepsilon=+2.9$  pour le chlorobromo-éthylène cis (84°.6) (4) et  $\varepsilon=-0.6$  pour le bibromure d'acétylène trans (108°) (5); mais il est probable que ces données sont inexactes.

<sup>(7)</sup> VAN DE WALLE, B. C. B., 29, 1920, p. 322.

<sup>(8)</sup> B. Acad. Belg. Cl. Sc., 5° série, 10, 1924, p. 101; réimpr. B. C. B., 34, 1925, p. 16.

<sup>(9)</sup> Certaines valeurs de C, indiquées par Van de Walle, s'écartent fort de (II); par exemple, pour les bibromures d'acétylène cis (112°,5; ε = 4,8) (5), trans (108°; 18,5) (5) et pour le bichlorobromoéthylène asym. (107,5; 6,0) (8). Ces divergences invraisemblables correspondent sans doute à des erreurs.

Pour la concentration azéotropique C en éthanol, exprimée en pour 100, la formule empirique

(II) 
$$C(\Delta_1) = 20 + 0.71 \Delta_1 + 0.012 \Delta_1^2 + 0.000116 \Delta_1^3$$

est satisfaisante;  $\Delta_1$  représente, avec son signe, l'excès de la température d'ébullition de l'halogénure sur celle de l'alcool. Pour  $\Delta$  nul, il y a donc 20 pour 100 en poids d'éthanol. Les halogénures cités obéissent à (II), à 3 pour 100 près; toutefois pour le chloroforme, la divergence  $\varepsilon$  est 5 (°) (voir la note page 817). Si l'on prend la concentration moléculaire, le diagramme devient presque rectiligne.

Sous les mêmes réserves que poùr l'éthanol, on a :

$$\begin{array}{lll} (\text{III}) \ \delta(\Delta) = 13,6 - 0,42 \ \Delta + 0,005 \Delta^2 & \text{(pour le méthanol)}, \\ (\text{IV}) \ \delta(\Delta) = 8,8 - 0,36 \ \Delta + 0,00362 \Delta^2 & \text{(pour le propanol)}, \\ (\text{V}) \ \delta(\Delta) = 7,5 - 0,424 \Delta + 0,0056 \Delta^2 & \text{(pour l'isobutylearbinol)}, \\ (\text{VI}) \ \delta(\Delta) = 22,7 - 0,57 \ \Delta + 0,00443 \Delta^2 - 0,00001 \Delta^3 & \text{(pour le glycol)}. \end{array}$$

Pour (III-V), les divergences relatives à certains polyhalogénures sont, quantitativement, à peu près les mêmes que pour l'éthanol.

Pour le glycol, il n'y a azéotropisme proprement dit que si  $\Delta$  est à peu près nul ou rend  $\delta$  très petit; dans l'intervalle, il y a eutexie (cas, par exemple, du pentachloréthane, du chloro-, du bromobenzène et des chloro- et bromotoluènes) mais il y a exception pour le tétrachloréthane sym. ( $\Delta = 50^{\circ}, 1$ ), qui donne un azéotrope, avec  $\delta$  trop petit de  $2^{\circ}$ .

CHIMIE INDUSTRIELLE. — Action des solutions salines complexes sur les métaux ferreux. Note de M. René Girard, présentée par M. A. Rateau.

Dans des Notes antérieures (†), nous avons donné les résultats obtenus par l'action prolongée de solutions : 1° de chlorure de sodium; 2° de chlorure de magnésium; 3° de sulfate de magnésium; 4° de sulfate de calcium sur l'acier et la fonte. Les essais étaient effectués sur des métaux dont l'analyse est donnée dans la première de ces Notes et suivant une technique qui a été précisée à la même occasion.

On avait trouvé une aptitude des fontes à l'enrouillement et de l'acier à la corrosion et une influence très nette de la nature du sel et de l'aération. Les expériences ont été poursuivies, dans le but d'arriver à l'étude de

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 181, 1925, p. 552, et 183, 1926, p. 213.

l'action de l'eau de mer, par l'action sur les mêmes métaux et suivant la même technique du mélange de composition suivante :

	Par litre
Chlorure de sodium CINa	g 20
Chlorure de magnésium Cl2Mg	
Sulfate de magnésium SO'Mg	
Sulfate de calcium SO <sup>4</sup> Ca	1,8

Ces attaques, prolongées pendant 300 jours, ont été faites en solutions aérées et en solutions désaérées.

On a observé les faits suivants :

Solutions aérées. — Les courbes d'attaque sont très analogues à celle qu'on obtient avec le sulfate de calcium seul. Ce sel précipitant impose l'allure de l'attaque. L'influence des autres sels (en particulier du chlorure de sodium) se fait surtout sentir sur la texture des produits de corrosion attachés au métal. L'acier est localement corrodé; les fontes sont enrouillées. Les coefficients d'adhérence des produits de corrosion sont les suivants :

	Acier.	Fontes (moyenne).
Solution complexe	0,16	0,35
Solution ClNa (pour comparaison)		0,56
Solution SO4 Ca (pour comparaison)	0,10	0,37

Le revêtement des fontes est moins protecteur que dans le cas du chlorure de sodium et il faut voir là une action des sels de magnésium.

Solutions désaérées. — On reconnaît à nouveau l'influence du sulfate de calcium : l'enrouillement général observé dans les solutions de ce sel se retrouve. L'acier cependant présente des piqûres locales. Le revètement des fontes, bien que très adhérent, est poreux. On reconnaît dans ce fait l'action du chlorure de sodium et des sels de magnésium. Les coefficients d'adhérence sont les suivants :

		Fontes	
	Acier.	(moyenne)	
Solution complexe	0,26	0,57	
Solution ClNa (pour comparaison)	0,032	0,02	
Solution SO+Ca (pour comparaison)	0,457	0,68	

Ces expériences montrent donc en définitive une action prépondérante du sulfate de calcium. Dans le but de confirmer ce fait nous avons repris des expériences identiques mais dans des solutions où le sulfate de calcium est absent, les aûtres sels restant à la même concentration.

On trouve alors les résultats suivants pour les coefficients d'adhérence :

		Fontes
	Acier.	(moyenne).
Solution aérée sans SO <sup>4</sup> Ca	0,019	0,129
Solution aérée précédente (comparaison)	0,16	0,35
Solution désaérée sans SO <sup>4</sup> Ca	0', 041	0,131
Solution désaérée précédente (comparaison).	0,26	0,57

L'acier est corrodé; les revêtements sur la fonte sont poreux et peu protecteurs. La modification ainsi observée est due à la superposition de l'effet des sels de magnésium corrosifs sur l'effet du chlorure de sodium.

Conclusions, — On peut dire d'une façon sommaire :

1° Que l'aptitude de la fonte à l'enrouillement et celle de l'acier à la corrosion sont confirmées:

2º Que dans un mélange complexe de sels l'effet de totalisation ne se produit pas sur la valeur de l'attaque mais sur la texture des produits de corrosion.

Le sulfate de calcium, sel précipitant en solutions aérées et désaérées, le chlorure de sodium précipitant en solution aérée, corrosif en solution désaérée, les sels de magnésium toujours corrosifs composent leurs effets pour produire une plus ou moins grande porosité des précipités.

Nous cherchons maintenant à confirmer ces résultats par l'étude de l'action de l'eau de mer sur les mêmes métaux.

CHIMIE ORGANIQUE. - Sur quelques synthèses de glycols à fonction éther-oxyde. Note de M. Marcel Godchot, présentée par M. Ch. Moûreu.

Par action des organo-magnésiens sur le diglycolate d'éthyle, nous avons pu obtenir des glycols à fonction éther-oxyde inconnus jusqu'ici. A titre d'exemple, nous indiquerons les faits suivants :

I. Par action de CH<sup>3</sup>MgI (4<sup>mol</sup>) sur le diglycolate d'éthyle (1<sup>mol</sup>), suivant la technique habituelle, nous avons isolé un corps cristallisé, l'α.α<sub>1</sub>-tétra-méthyldiéthylèneglycol,

$$\begin{array}{c|c}
CH^{2} - C = (CH^{3})^{2} \\
OH \\
CH^{2} - C = (CH^{3})^{2}
\end{array}$$

très soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther; moins dans l'éther de pétrole, qui l'abandonne en magnifiques cristaux incolores, fusibles à 65°, ayant la forme d'un prisme triclinique, aplati suivant p. Ce composé ne se déshydrate pas par chauffage en milieu acétique et distille dans le vide vers 125°-128° sous 25<sup>mm</sup> et mème à la pression atmosphérique, vers 230°-235° sans décomposition.

II. Par action de C<sup>6</sup> H<sup>5</sup> Mg Br (4<sup>mot</sup>) sur le diglycolate d'éthyle (1<sup>mot</sup>), nous avons isolé un produit cristallisé, l'α.α<sub>4</sub>-tétraphényldiéthylèneglycol,

$$O < CH^{2} - C = (C^{6} H^{5})^{2}$$

$$O + CH^{2} - C = (C^{6} H^{5})^{2}$$

$$O + CH^{2} - C = (C^{6} H^{5})^{2}$$

insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool éthylique, constitué par de beaux prismes, fusibles à 126°. Chauffé quelques heures en solution acétique, ce corps perd 1<sup>mol</sup> d'eau pour donner le dioxyde de diéthylène-α.α<sub>4</sub>-tétraphénylé

constitué par de belles aiguilles, peu solubles dans l'alcool et fusibles à 178°-179°. Si l'on chauffe le glycol en milieu acétique, en présence d'HCl, on obtient par contre le carbure diéthylénique,

$$O < CH = C(C^6 H^5)^2,$$
  
 $CH = C(C^6 H^5)^2,$ 

corps huileux, dont l'oxydation par l'acide chromique, fournit de la benzophénone, ce qui en fixe la constitution.

III. Par action de C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>Mg Br (4<sup>mol</sup>) sur l'éthylméthyldiglycolate d'éthyle,

décrit et préparé pour la première fois par Jungfleisch et par moi-même (1),

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 146, 1908, p. 26.

nous avons obtenu l' $\alpha$ . $\alpha$ ,-tétraphényl- $\beta$ -éthyl- $\beta$ ,-méthyldiéthylèneglycol

$$\begin{array}{ccc} C^{2}H^{5}-CH-C&=&(C^{6}H^{5})^{2}\\ &\downarrow&&\\ O&OH\\ CH^{3}-CH-C&=&(C^{6}H^{5})^{2}\\ &\downarrow&\\ OH \end{array}$$

cristallisé, fusible à 142°-143°, soluble dans l'alcool et l'éther ordinaires; par chauffage en solution acétique, ce glycol perd 1<sup>mot</sup> d'eau en donnant le dioxyde de diéthylène  $\alpha.\alpha_1$ -tétraphénylé- $\beta$ -éthyle- $\beta_1$ -méthylé

$$C^{2}H^{5}-CH-C = (C^{6}H^{5})^{2}$$
 $C^{2}H^{5}-CH-C = (C^{6}H^{5})^{2}$ 
 $C^{2}H^{5}-CH-C = (C^{6}H^{5})^{2}$ 

constitué par des cristaux assez solubles dans l'alcool et fusibles à 65°.

IV. L'action de C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>MgBr sur le méthyldiglycolate d'éthyle et sur le dilactylate d'éthyle (diméthyldiglycolate d'éthyle) ne nous a fourni que des corps visqueux qui, malgré nos essais, n'ont pu être amenés à cristalliser et qui se décomposent par distillation, même dans le vide; aussi leur étude n'a pu, jusqu'ici, être poursuivie avec succès.

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur l'hydrogénation du naphtalène et de l'anthracène, à haute température et sous pression élevée, en présence de catalyseurs non hydrogénants. Note (¹) de MM. André Kling et Daniel Florentin, présentée par M. Charles Moureu.

Dans deux Notes (²) nous avons déjà démontré que, pour chaque molécule organique, il existait un seuil de température, à partir duquel s'amorçait son hydrogénation. D'autre part, nous avons indiqué que l'on pouvait abaisser le seuil de température de réaction par l'emploi de catalyseurs appropriés qui, dans le cas du naphtalène et de l'anthracène, étaient constitués par les halogénures des métaux terreux, les produits de la réaction étant alors formés principalement par des carbures benzéniques.

<sup>(1)</sup> Séance du 21 mars 1927.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 182, 1926, p. 389 et 526.

Dans une Note récente, MM. Spilker et Zerbe (¹) ont confirmé l'existence de ces seuils de température. Mais, d'après eux, le catalyseur abaisserait bien le seuil de température de réaction mais n'influerait pas sur la rature des produits obtenus par hydrogénation.

En présence de ce désaccord, nous croyons utile de publier les résultats détaillés que nous avons obtenus.

La naphtaline, soumise à une pression initiale d'hydrogène de 90 à 100 kg: cm², commence à s'hydrogéner vers 460°, mais avec une vitesse excessivement faible; ce n'est que vers 475-480° que cette vitesse devient appréciable; aussi pensons-nous qu'on peut admettre, pour seuil effectif d'hydrogénation du naphtalène, une température voisine de 475°. Cette vitesse est d'ailleurs fonction de la pression, et elle s'accroît notablement avec celle-ci; il est donc nécessaire, pour définir un seuil de température de réaction, de fixer également la pression à laquelle on a opéré.

Dans les mêmes conditions l'anthracène présente un seuil de température voisin de 440°.

L'adjonction de chlorure d'aluminium (ou de chlorure ferrique dans le cas de l'anthracène) abaisse respectivement ces seuils à 450° et à 425-430°, sans que ces chiffres présentent d'ailleurs une fixité absolue, car ils sont fonction du mode opératoire et en particulier de la quantité de catalyseur ajoutée, au point que, si celle-ci est trop élevée, elle provoque des phénomènes de cokéfection.

En outre, nous avons constaté que l'adjonction d'un catalyseur augmentait, toutes choses égales, non seulement le rendement en produits liquides, mais encore la teneur de ces produits en carbures benzéniques.

Le tableau ci-après, dans lequel sont résumés les résultats obtenus dans quelques unes de nos opérations, précise d'ailleurs ces différents points.

Voici au surplus les constantes des diverses fractions obtenues à la suite d'une rectification poussée des portions liquides résultant de l'hydrogénation du naphtalène et de l'anthracène, en présence de catalyseurs.

<sup>(1)</sup> Zeit. für ang. Chem., 39, 1926, p. 1138 à 1143.

	Naphtalène.		Anthracène.			
Température,	pour 100.	Densité à 15°.	Indice $N_D^{4.7}$ .	pour 100.	Densité à 15°.	Indice N <sub>D</sub> <sup>47</sup> .
<80	2	0,817	r,4688	//		. #
80-100	_	0,867	1,4975	<1000-8	0,804	1,4540
100-120		0,865	1,4978	13	o,843	1,4816
120-140		0,868	1,4984	7 `	0,861	1,4927
140-160		0,882	1,5017	8	0,882	1,5024
160-180	6,7	0,923	1,5193	//	. //	W
180-195	10,7	0,942	1,5321	"	11	11
195-205	6,6	0,97025	1//	//	" "	//
<205	15,0	//	//	. "	1/	//
160-200	//	11	1/	21	0,947	1,5402
200-250 (1)	//	//	. "	26	0,987	//
250-300	//	·//	//	16	1,037	. <i>V</i>

L'examen des nombres de ce tableau fait ressortir que, dans le cas de la naphtaline, les 60 pour 100 du liquide distillent avant 160° et sont constitués par des carbures benzéniques, accompagnés d'une petite quantité de carbures aliphatiques; pour l'anthracène les fractions de tête représentent 36 pour 100 du total. Les fractions qui distillent à haute température sont constituées par des hydronaphtalines ou des hydroanthracènes.

			TABLEAU I.		
Pression d'hydrogène au départ.	Température maximum.	Durée.	Rendement pour 100 en liquide.	Fract. % distillant avant 180°.	Observations.
		N	apht <b>a</b> lène.		
90	. 450-460 . 480-490	1.50 1.20 1 3 3	6,8 17,6	0 7,5 21,8 36,0 54,0 59,4	sans catalyseur  »  »  avec catalyseur
<i>J</i>	7	·		9914	
		A	nthracène.		
105		3.30 2.10 4 4	7,2 21,5 60,0 67,0 52,4	0 16 3,75 19,0 34,0	sans catalyseur  »  avec catalyseur  »

<sup>(1)</sup> Un corps solide, blanc, cristallisé. P. F : 268-69°.

CHIMIE ORGANIQUE. — Nouvelle méthode de préparation des acides α-cétoniques. Note de M. Barré, présentée par M. Béhal.

A basse température, le bromure de magnésium-éthyle ne réagit que sur la fonction éther-sel du diéthyloxamate d'éthyle. On obtient ainsi la diéthylamide de l'acide α-éthyl-α-oxybutyrique, qui bout à 120° sous 11<sup>mm</sup>. Mais, en même temps, se forme aussi le produit cétonique intermédiaire, c'est-à-dire la diéthylamide de l'acide propionylformique; celle-ci bout à 100° sous 11<sup>mm</sup> et donne une semicarbazone qui fond à 140°.

Les proportions des deux amides varient avec la proportion de dérivé magnésien, la température et la durée de contact.

$\mathbb{C}^2  \mathrm{H}^5 - \mathrm{Mg} - \mathrm{Br}$ .	Heures.	Température.	I.	, II.
mol	. ~	0	95-90	2- 3 pour 100
3	. 45	0	85-90	2- 3
2	. 15	0	70	20
1,5	. I	15	5-10	75 <del>-</del> 80

Il sé forme aussi, dans cette réaction, des traces de dipropionyle, et il reste environ 10 pour 100 d'éther diéthyloxamique non transformé.

Le fait qu'on peut commodément limiter la réaction à son terme cétonique permet de l'utiliser comme méthode de préparation des acides α-cétoniques, méthode plus simple encore et plus rapide que celle que M. Blaise a donnée antérieurement (4).

Si, en effet, l'amide-alcool refuse de s'hydrater, même en milieu fortement alcalin, la cétone-amide s'hydrolyse au contraire aisément. La seule difficulté réside dans la sensibilité des acides α-cétoniques à l'action du réactif employé. En fait, il faut opérer rapidement et l'on obtient un rendement de 70 pour 100 en faisant bouillir la cétone-amide avec de l'acide chlorhydrique dilué de moitié pendant une heure, le mélange étant soumis à une agitation mécanique énergique.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 158, 1900, p. 708, et Bull. Soc. chim., 4° série, 19, 1916, p. 10.

Les auteurs sont peu d'accord sur les propriétés de l'acide propionylformique; Claisen et Moritz (Berichte, 13, p. 2121) le décrivent comme un
liquide non solidifiable à — 16°, tandis que Van der Sleen (Tr. Ch. P.-Bas,
21, p. 236) l'a obtenu solide. En fait, cet acide cristallise immédiatement
quand il est pur, et fond à 31-32°; il bout à 80-82° sous 16<sup>mm</sup>. La phénylhydrazone fond à 161°, l'oxime à 167° et la semicarbazone à 210°. Il
s'agit ici de points de fusion instantanée; par chauffage lent, ces points
s'abaissent respectivement à 152°, 161° et 190°.

Nous nous réservons de développer cette étude qui met en évidence deux points intéressants, à savoir : que la transformation d'une fonction acide en fonction amide disubstituée peut permettre de soustraire la première à l'action des dérivés organomagnésiens et que, dans certains cas, l'action de ceux-ci sur la fonction éther-sel se laisse aisément limiter à son terme cétonique.

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur la disulfisaty de. Note de MM. A. Want et Féricéan, présentée par M. C. Matignon.

La sulfésatyde, désignée maintenant sous le nom de disulfisatyde, fut découverte par Laurent, en 1841 (1), en traitant l'isatine en solution alcoolique, concentrée et bouillante, par l'hydrogène sulfuré et précipitant ensuite par l'eau. L'un de nous, avec W. Hansen (2), a confirmé les analyses de Laurent, et a montré que le poids moléculaire de la disulfisatyde, au sein de l'acide acétique, correspond bien à la formule C<sup>16</sup> H<sup>12</sup> O<sup>2</sup> N<sup>2</sup> S<sup>2</sup>. De plus, sa transformation en isoindigo et en leucoisoindigo a permis de représenter la disulfisatyde par le schéma (I):

Ces résultats étaient publiés depuis quelque temps, lorsque Sander (3),

<sup>(1)</sup> LAURENT, Ann. de Chim. et de Phys., 3e série, 3, 1841, p. 463.

<sup>(2)</sup> A. WAHL et HANSEN, Comptes rendus, 178, 1924, p. 214.

<sup>(3)</sup> SANDER, Berichte, 58, 1925, p. 824.

qui n'en avait pas connaissance, proposa la formule (II) qui correspond à C<sup>8</sup>H<sup>7</sup>ONS, sans d'ailleurs apporter d'autres preuves que des considérations d'analogie plus ou moins justifiées. Or l'analyse élémentaire est impuissante pour différencier deux formules aussi voisines.

Mais il nous a semblé que l'étude de la réaction qui donne naissance à la disulfisaty de pourrait fournir d'utiles indications. En effet la réaction, suivant le cas, doit être représentée par l'une ou l'autre des deux équations:

(I) 
$$2(C^8H^5O^2N) + 3H^2S = C^{16}H^{12}O^2N^2S^2 + 2H^2O + S$$

(II) 
$$C^8 H^5 O^2 N + {}_2 H^2 S = C^8 H^7 ONS + H^2 O + S.$$

On voit que la proportion de soufre libéré suivant Sander est exactement double de celle exigée par la formule de Laurent. Cependant, pour que l'expérience puisse être concluante, certaines conditions doivent être remplies, au préalable. Car la disulfisatyde cristallise difficilement; de plus, rien n'indique que la transformation de l'isatine est quantitative et le mode opératoire de Laurent ne permet pas la séparation des produits secondaires, s'il s'en forme. Notre première préoccupation fut la recherche de conditions de préparation plus favorables.

Nous avons reconnu tout d'abord qu'il est préférable de faire agir H<sup>2</sup>S à froid sur l'isatine mise en suspension dans 10 parties d'alcool, plutôt que d'opérer à l'ébullition et en milieu concentré. Dans ces conditions, l'isatine se dissout peu à peu, le liquide s'échauffe légèrement et, en abandonnant la solution limpide et à peine colorée, il se forme bientôt un abondant dépôt cristallin presque blanc. Ce dépôt est encore plus considérable quand on remplace l'alcool éthylique par l'alcool méthylique. On recueille alors une première cristallisation dont le poids est d'environ 80 pour 100 de celui de l'isatine mise en œuvre ; l'évaporation des eaux mêres fournit une nouvelle cristallisation importante. Le produit sec et pulvérisé doit ètre soumis à un épuisement par CS<sup>2</sup> pour en éliminer le soufre libre. Il reste alors une poudre cristalline presque blanche, peu soluble dans l'alcool bouillant, plus soluble dans les acides formique et acétique, ainsi que dans le phénol. La solution phénolique abandonne des cristaux quand on l'étend avec de l'acide acétique ou de l'alcool méthylique. L'homogénéité du produit obtenu est démontrée par le fait que diverses fractions d'une cristallisation dans l'alcool présentent une teneur en soufre constante. L'analyse de divers échantillons cristallisés a donné les chiffres suivants :

				Calculé pour
	I.	II.	III.	$C^{16}H^{12}O^2N^2S^2$ .
C	58,37	58,36	58,36	58,53
H	3,70	4,05	3,72	3,70
N	8,44	8,57	8,42	8,53
S	19,55	20,2	19,62	19,50

La détermination du poids moléculaire au sein du phénol a donné 320 et 324, la théorie pour C<sup>16</sup> H<sup>12</sup> O<sup>2</sup> N<sup>2</sup> S<sup>2</sup> étant 328.

Il n'est donc pas douteux que le produit ainsi obtenu est de la disulfisatyde pure. Ce fait étant établi, nous avons alors déterminé, par pesée, d'une part, la quantité de soufre mis en liberté dans la réaction, et d'autre part, la quantité de disulfisatyde formée. Voici quelques chiffres:

			Soufre théorique d'après	
Isatine.	Disulfisatyde.	Soufre.	Laurent.	Sander.
10	9,6	0,93	1,09	2,18
10	9,64	0,94	»	<b>»</b>
15	16,o	1,45	1,63	$^{\circ}$ $3,2$
30	29,2	3,10	3,26	6,5

Le rendement en disulfisaty de atteint donc 90 pour 100 de la théorie, ce qui prouve que la réaction est intégrale; dans ces conditions, la proportion de soufre éliminé est bien celle exigée par la formule de Laurent, qu'il convient donc de conserver.

CHIMIE ORGANIQUE. — Préparation générale des hydrocarbures, par réduction des substances organiques. Emploi du carbone et de l'oxyde de carbone. Note (4) de M. J. Campardou, présentée par M. P. Sabatier.

Sidot, puis Ehrenfeld et, ultérieurement, J.-B. Senderens, A. Mailhe, Lemoine, Senderens et Aboulenc ont étudié la décomposition de quelques substances organiques, principalement des alcools et des acides forméniques, sous l'influence du charbon de bois, de la braise de boulanger, ou du noir animal.

Pour tous ces auteurs, la décomposition, toujours complexe, s'effectue suivant une réaction purement catalytique. Quoique l'oxyde de carbone et l'anhydride carbonique figurent dans les produits gazeux de l'opération, ils admettent que ceux-ci proviennent seulement de la décomposition de la substance organique elle-même.

<sup>(1)</sup> Séance du 21 mars 1927.

Cependant, Sabatier et Mailhe ont établi que l'oxyde de carbone naissant, provenant de la décomposition de l'acide formique, réduit partiellement les acides organiques, en présence de certains oxydes métalliques, tels que l'oxyde titanique, TiO², agissant comme catalyseurs, vers 250°. On obtient de l'anhydride carbonique et l'aldéhyde, correspondant à l'acide traité.

Récemment, G. Stadnikoff, N. Gawloff et A. Wingradoff ont publié une Note: Sur la réduction des composés organiques oxygénés, au moyen du charbon activé. Ces auteurs ont remarqué que, si l'on fait passer du crésol, en vapeurs, sur du charbon déposé sur du fer divisé, à 430°, le crésol est réduit en toluène. L'oxygène est séparé en CO et CO<sup>2</sup>.

Antérieurement à cette publication, j'ai exposé le principe d'une préparation générale des hydrocarbures, par réduction des substances organiques, sous l'influence du charbon de bois et de l'oxyde de carbone.

D'une façon générale, si l'on fait passer les vapeurs d'une substance organique ternaire, hydro-oxygénée, sur du charbon de bois, contenu dans un tube chauffé vers 450-500°, on constate qu'il se produit de l'oxyde de carbone, avec un peu d'anhydride carbonique et l'on obtient le carbure d'hydrogène résultant de la réduction théorique de la substance mise en œuvre. On obtient, par exemple, les carbures forméniques, avec les alcools et les éthers-oxydes, les carbures éthyléniques, avec les aldéhydes, les cétones, les acides, etc.

Sans doute, avec les alcools, à la température où l'on opère, des réactions secondaires se superposent à la réaction principale. L'on obtient, en partie, les produits de la déshydratation de l'alcool traité, c'est-à-dire de la vapeur d'eau et le carbure éthylénique correspondant. Il en est de même avec les éther-oxydes.

Avec les acides, on peut obtenir également les produits de leur décomposition pyrogénée, notamment des hydrocarbures éthyléniques plus simples, par enlèvement de CO<sup>2</sup>, mais aussi des hydrocarbures plus complexes, résultant de la soudure des radicaux libérés.

La réaction ne présente au contraire aucune complication avec les phénols, en raison de la grande stabilité des carbures benzéniques; on obtient le benzène et, surtout, ses homologues, avec de bons rendements.

Dans le but d'élucider le mécanisme de la réaction, j'ai été amené à reprendre l'étude de la réduction des acides organiques par l'oxyde de carbone.

Je me suis rendu compte que cette réduction peut être aisément poussée

jusqu'aux hydrocarbures. Elle présente aussi un caractère de très grande

généralité.

Pour le constater, il suffit d'employer l'oxyde de carbone en présence de charbon de bois comme catalyseur, et d'opérer la réduction à des températures plus élèvées que celles utilisées par Sabatier et Mailhe, c'est-à-dire vers 400-450°. Dans ces conditions, on obtient, non seulement avec les acides, mais aussi avec les autres fonctions hydro-oxygénées, alcools, éther-oxydes, aldéhydes, cétones, etc., les carbures forméniques ou éthy-léniques correspondants.

Il semble donc que les deux réactions de réduction bien connues :

(1): 
$$C + H^2O \rightarrow CO + H^2$$
,

(2) 
$$CO + H^2O \rightarrow CO^2 + H^2$$
,

soient absolument générales et applicables, aussi bien à la chimie organique qu'à la chimie minérale.

J'ai pu constater, d'ailleurs, que la réaction (2), dite réaction de Mertz et Weill, est, elle-même, catalysée par le charbon de bois, dès 350°, dans des conditions par suite plus favorables que par les catalyseurs métalliques.

Au point de vue *physico-chimique*, la réduction par l'oxyde de carbone présente le plus d'avantages. Comme pour la réduction des oxydes métalliques, il n'est pas douteux qu'elle joue le rôle principal dans la transformation des substances organiques en hydrocarbures, sous l'influence du charbon seul.

Les données thermochimiques sont, on le sait, en faveur de la réduction du type (2); celle-ci est, pratiquement, toujours exothermique. Au contraire, la réduction du type (1) est souvent endothermique.

Ainsi, avec le phénol, la transformation en benzène dégage 22,4 calories par molécule-gramme, dans le cas de la réduction par l'oxyde de carbone. Au contraire, elle *absorbe* 20,0 calories, dans le cas de la réaction (1).

Il en résulte que les premières doivent être conduites, d'une façon générale, à aussi basse température que possible, c'est-à-dire au voisinage de la limite inférieure d'activité du catalyseur. Par contre, les dernières nécessitent des températures relativement élevées, dont la décomposition des hydrocarbures fixe le terme.

Par ailleurs les réactions du type (2) s'effectuent sans changement de volume. Elles sont par suite indépendantes de la pression. Elles s'exerceront, quelle que soit la pression nécessaire pour éviter les effets de la thermolyse, sur les carbures d'hydrogène formés.

GÉOLOGIE. — Sur la zone mylonitique de Grimaud et le décollement antéstéphanien de la partie occidentale du massif des Maures. Note de M. A. Demay, présentée par M. Pierre Termier.

En signalant pour la première fois dans le massif des Maures des zones mylonitiques hercyniennes et en particulier celle de Grimaud, j'ai, dans une Note antérieure (¹), défini l'anticlinal déversé de Bormes qui chevauche les micaschistes inférieurs. L'écrasement de Grimaud, à la limite des micaschistes inférieurs et des gneiss de Saint-Tropez, me semblait traduire, « malgré le redressement des strates, un véritable charriage ». J'indiquais en outre que ces mouvements étaient antéstéphaniens. M. Alb. Michel-Lévy signalait ultérieurement des formations houillères broyées dans la région du Plan-de-la-Tour entre les Gniols et la route du col de Vignon et citait aussi, à 7<sup>km</sup> au sud de cette route, le ravin nord-ouest de Grimaud. Il ajoutait que l'écrasement intéresse parfois le Cristallophyllien et concluait à un mouvement poststéphanien. Des observations nouvelles me permettent de confirmer et compléter les conclusions de ma Note préliminaire.

J'ai pu suivre la zone cristallophyllienne mylonitique de Grimaud, par des affleurements nombreux échelonnés à petite distance les uns des autres, dans la presqu'île de Saint-Tropez entre la baie de Cavalaire et le golfe de Saint-Tropez, puis, après un décalage pyrénéen, depuis Grimaud jusqu'au Plan-de-la-Tour (2) et, plus au Vord, entre la bande houillère et le granite, jusqu'aux abords de la dépression permienne. Au sud du Plan-de-la-Tour, elle apparaît, comme à Grimaud, à la limite des micaschistes inférieurs et des gneiss de Saint-Tropez. Dans la zone septentrionale, les gneiss mylonitiques affleurent à l'est du Houiller, les micaschistes à l'ouest. Pourtant, au nord des Gniols et sur la rive droite du Couloubrier, j'ai pu observer à l'est du Houiller deux petits lambeaux de micaschistes et constater l'accentuation de l'écrasement gneissique près du contact, le laminage ou l'écrasement des micaschistes. J'ai acquis ainsi la certitude que, là aussi, les phénomènes dynamiques résultent d'une poussée des micaschistes sur les gneiss

(1) Comptes rendus, 182, 1926, p. 402.

<sup>(2)</sup> J'ai signalé la continuité de l'écrasement entre le Plan-de-la-Tour et Grimaud, et dans la presqu'île de Saint-Tropez, en avril 1926. Pour celle-ci, M. H. Schæller a donné en même temps des observations concordantes (Compte rendu sommaire Soc. géol. de Fr., 4º série, 26, 1926, p. 61-62).

de Saint-Tropez. Sur toute la largeur du massif, depuis la Méditerranée jusqu'à la dépression permienne, le contact de ceux-ci et de ceux-là est un contact anormal.

Pour l'âge du mouvement, il ne se présente aucune difficulté au sud du Plan-de-la-Tour. Dans le ravin nord-ouest de Grimaud, la zone mylonitique affleure à l'est du Houiller intact qui ne la touche pas. Près de la cote 344, on passe du granite dans les gneiss mylonitiques, puis dans les micaschistes, d'abord écrasés puis intacts, et l'on atteint près du col des Cauvins le Houiller également intact. Plus au Nord, la zone mylonitique est en contact direct avec le Houiller: mais l'étude détaillée du terrain et l'analyse micrographique permettent d'attribuer entièrement cette zone au Cristallophyllien. Dans la mylonite verdâtre et schisteuse qui, sur l'ancienne route du col de Vignon, affleure immédiatement à l'est des grès ou poudingues houillers, le microscope décèle les fragments anguleux de quartz et de feldspath et aussi des bandes feldspathiques disloquées, de la biotite tordue en lacets et chloritisée, qui accusent la texture gneissique. Ailleurs ce sont des mylonites à grain fin, à facies de faux grès, dont la texture gneissique et cataclastique apparaît clairement au microscope. La reconstitution sur place de la mylonite désagrégée donne parfois l'impression d'un passage continu au grès houiller; la zone douteuse, souvent très réduite, ne dépasse jamais quelques mètres de puissance et il est aussi difficile sur le bord ouest de séparer les micaschistes intacts et les psammites. Le Houiller, malgré son plissement aigu, est dans l'ensemble tout à fait tranquille et présente seulement des traces d'agitation sur le bord est redressé, tandis que les gneiss mylonitiques peuvént être observés sur plus de 200<sup>m</sup> de puissance. On est ainsi conduit à distinguer le mouvement poststéphanien évoqué par M. Alb. Michel-Lévy et le mouvement de Grimaud.

Pour celui-ci, des observations nombreuses apportent la preuve directe de l'âge antéstéphanien. A Grimaud dans le poudingue houiller intact, j'ai recueilli, outre le galet de mylonite aphanitique et bréchoïde cité dans ma première Note, un galet bien arrondi, où le microscope a mis en évidence le quartz et le feldspath brisés, la biotite tordue et bourrée en paquets lenticulaires, c'est-à-dire un faciès identique à celui des nombreux échantillons prélevés dans la zone gneissique mylonitique. D'autre part j'ai observé au nord des Gniols, dans une languette synclinale détachée de la bande principale, le poudingue houiller intact, encadré par les gneiss franchement mylonitiques. Plus au Nord, dans le lit du ruisseau de Marri-Vallat, le conglomérat houiller formé de gros éléments et même de véritables blocs repose

sur un gneiss broyé et recristallisé qui a été identifié au microscope. Plus loin encore, près du confluent de ce ruisseau et du Couloubrier, tous les faits observés, intensité et puissance de l'écrasement cristallophyllien, plongée faible et allure tranquille du Houiller, existence de galets de roche laminée, conduisent à la même conclusion: Le mouvement de Grimaud est antéstéphanien. Le Houiller du Plan-de-la-Tour s'est déposé sur un fond partiellement mylonitique. MM. P. Termier et G. Friedel ont signalé depuis longtemps des exemples d'une telle disposition dans le Plateau Central.

En résumé, la puissante zone mylonitique, découverte d'abord à Grimaud et suivie seulement sur r<sup>km</sup>, est connue maintenant sur toute la largeur du massif des Maures, à la limite des micaschistes inférieurs et des gneiss de Saint-Tropez. Le mouvement de Grimaud est antéstéphanien et le Houiller du Plan-de-la-Tour s'est déposé sur le Cristallophyllien, déjà laminé ou mylonitique, qui affleure actuellement à sa bordure est. La démonstration du décollement de toute la partie occidentale du massif des Maures entraîne, quant à sa structure générale, des conséquences importantes.

GÉOLOGIE. — Sur la constitution géologique de la région d'Arnac-la-Poste (Haute-Vienne). Note de M. Georges Mourer, présentée par M, Pierre Termier.

La partie du Massif Central de la France située à l'ouest du grand chenal houiller Noyant-Decazeville, est caractérisée par l'existence de longues chaînes de granulite qui comprennent entre elles un noyau de granite à biotite (granite de Guéret) occupant la plus grande partie du département de la Creuse.

La région d'Arnac-la-Poste, géographiquement distincte de ce massif granitique, auquel elle ne se rattache que par un isthme étroit, présente le grand intérêt de se trouver au croisement de directions différentes de deux de ces chaînes, la chaîne de Chatelus, dirigée de l'Est à l'Ouest et celle de la Haute-Vienne (insuffisamment figurée sur la carte au 4 1 000 000) dirigée du Sud au Nord.

Notre attention a été appelée sur cette région par le désaccord qui règne, au point de vue de sa constitution géologique, entre les cartes géologiques de la Haute-Vienne. Elle serait entièrement occupée, d'après Manès (1), par des

<sup>(1)</sup> Statistique géologique et industrielle de la Haute-Vienne, avec carte, brochure lithographiée, Paris, 1833.

gneiss et, d'après Mallard (¹), partie par des gneiss, partie par des « granites gneissiques à mica blanc » (granulites). D'autre part, sur la feuille géologique d'Aigurande (1893), la même région est figurée comme occupée en totalité par la granulite, à part le rocher gneissique sur lequel est assise l'église d'Arnac. La chaîne de Chatelus et celle de la Haute-Vienne se trouvent donc, sur cette feuille, reliées d'une manière continue.

D'après nos propres explorations, la région d'Arnac est occupée par des gneiss granitiques et par des granites à biotite. Elle se rattache donc, par sa constitution géologique, au grand massif granitique de la Creuse. En forme de losange, elle est comprise entre la partie septentrionale de la chaîne de la Haute-Vienne, la granulite de Saint-Sulpice-les-Feuilles, et ce qui, à première vue, semble le prolongement, infléchi vers le Nord-Ouest (Lussac-les-Églises et Azat-le-Ris), de la granulite de la Haute-Vienne. A l'Est, elle est limitée et séparée de la chaîne de Chatelus par une faille transversale, dirigée N.N.E., faille qui se prolonge plus au Nord, dans la même direction, séparant alors la granulite de Saint-Sulpice et de Vareilles des schistes du Plateau d'Aigurande. Il y a donc une grande probabilité pour que cette granulite de Saint-Sulpice soit un prolongement, décroché vers le Nord, de la chaîne de Chatelus (²), laquelle persisterait à l'extrême Ouest, unie peut-être au prolongement de la chaîne de la Haute-Vienne.

Dans l'isthme qui réunit la région d'Arnac au noyau granitique, il nous a paru que les gneiss d'Arnac passent au granite de Guéret, et cependant l'existence d'un décrochement rendrait ce passage douteux. Dans tous les cas, l'identité de constitution géologique est certaine et-les gneiss granitiques à l'intérieur de la région passent en divers points (les Bordes, Fonpuy, Puy Roger, Rufasson, et surtout Clairbize) au granite type de Guéret. Il y a plus; on y observe aussi, en contact avec la granulite de la Haute-Vienne, particulièrement aux environs de Saint-Hilaire-la-Treille, de beaux granites à grands cristaux, identiques à ceux que nous avons antérieurement signalés dans la région de la Souterraine. Ils représentent certainement le prolongement, au Nord, des granites de même nature dont nous venons de délimiter l'extension sur 14<sup>km</sup> de longueur, entre la Vallade (sud du Bois de Bessac) et Maziéras près de Folles (Haute-Vienne) et qui forment la bordure du massif granitique de la Creuse.

M. Eugène Raguin a récemment signalé (3) que la zone de fracture d'Ar-

<sup>(1)</sup> Carte géologique du département de la Haute-Vienne, Limoges, 1865.

<sup>(3)</sup> Bulletin des Services de la Carte géologique de France, CLV, 1924, p. 146. (3) Au sujet de divers genres de mylonites granitiques (Ibid., CLXI, 1926, p. 16).

gentat, au lieu de se poursuivre, à partir de Lavaud-Monjourde, à travers la chaîne de granulite, comme nous avions cru l'observer autrefois (¹), est déviée vers le Nord, le long de la chaîne de granulite, et s'observe encore au Petit-Bessac. Plus au Nord, le Bois de Bessac s'oppose à toute observation, mais nous avons nous-même constaté qu'au Grand-Bessac, les granulites sont schisteuses, et ce facies se poursuit sans doute le long de la granulite jusqu'à Saint-Hilaire, puisque, à Grassevaux et à Peutru, près de Saint-Hilaire, non seulement la granulite est schisteuse, mais il en est de même du granite dont les grands cristaux se sont régulièrement alignés. La chaîne de granulite semble donc, dans la région, avoir refoulé la zone de dislocation d'Argentat, qui reparaît plus à l'Ouest, à partir de Dampierre, avec sa direction normale, et ses caractères si accusés d'écrasement des roches, qu'elle a, en partie, perdus de Lavaud-Monjourde à Saint-Hilaire.

Signalons encore une autre particularité de la tectonique de la région. Mallard a observé jadis que la limite nord de la granulite de Saint-Sulpice, d'abord dirigée vers le Nord-Ouest à partir du décrochement de Vareilles, est ensuite, à Mouhet, brusquement déviée vers le Sud-Ouest. Nous avons, d'un autre côté, constaté que la limite sud subit, à Ratenon, une inflexion parallèle. Cette granulite de Saint-Sulpice, que l'on peut considérer comme un prolongement de la chaîne de Chatelus, dessine donc un crochet vers le Nord analogue à une inflexion du même genre que l'on observe à Saint-Léger-Bridereix.

En définitive la région d'Arnac-la-Poste, si uniforme comme composition de terrain, est située à un nœud de fractures, de glissements et de compressions longitudinales qui peuvent expliquer sa situation excentrique par rapport au grand massif granitique de la Creuse.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — La saccharogénie dans la Betterave. Note de M. H. Colin, présentée par M. Guignard.

Les seuls glucides mobiles présents dans le limbe des feuilles de Betterave sont le glucose, le lévulose et le sucre de canne, ce dernier vraisemblablement formé de prime saut dans les cellules vertes. L'amidon, si

<sup>(1)</sup> Sur l'existence d'une zone de roches écrasées, dans la région ouest du Massif Central français (Comptes rendus, 164, 1917, p. 822); Sur quelques effets du laminage des roches, observés dans la partie occidentale du Massif Central de la France (Ibid., 169, 1919, p. 980).

abondant à l'intérieur des cotylédons et des premières feuilles, fait à peu près défaut dans les feuilles adultes.

En émigrant vers la racine, le contingent hydrocarboné ne cesse de se transformer; le sucre cristallisable s'hydrolyse, si bien qu'à la base du pétiole, le rapport pondéral du saccharose au sucre réducteur est très inférieur à l'unité. Néanmoins le mélange est fortement dextrogyre, ce qui paraît indiquer que le glucose s'y trouve en grand excès sur le lévulose, contrairement à ce qu'affirmait Claude Bernard.

L'entraînement du lévulose de préférence au glucose lors de la défécation, l'influence des acides aminés optiquement actifs ne suffisent pas à infirmer la conclusion précédente; la présence de pentoses *libres* créerait une cause d'erreur beaucoup plus sérieuse. En effet, les méthodes les plus diverses, variation de la rotation avec la température, oxydation par l'eau de brome ou par l'iode en milieu faiblement alcalin, révèlent, dans l'extrait alcoolique, un excès de sucre *aldéhydique*; mais qu'une partie soit à l'état d'arabinose  $-[\alpha]_D = +122$ — le quotient  $\frac{glucose}{lévulose}$ , évalué d'après les données polarimétriques, s'en trouvera considérablement diminué.

Or les chimistes de Rothamsted (¹) ont signalé, dans les feuilles de Betterave, limbes et pétioles, des pentoses libres à raison de o,1 environ du sucre total; les théories de la saccharogénie étaient par là même remises en question.

Ces vues n'ont pas été confirmées; les pentoses libres, s'il en existe dans les feuilles de Betterave, ne s'y rencontrent qu'en infime proportion. Les extraits à l'alcool fort ne donnent pas la réaction des pentoses au β-naphtol; traités par HCl à l'ébullition, ils ne livrent pas de furfurol ou sinon des traces; il en va tout autrement dès qu'on les additionne de quantités minimes — 0,01 à 0,03 du sucre total — de xylose ou d'arabinose (²).

Le sucre réducteur des feuilles, au voisinage immédiat de la souche, n'est donc formé que de lévulose et de glucose, ce dernier en quantité prépondérante.

On ne sait rien de la façon dont s'effectue la synthèse du saccharose à partir de ce mélange. La souche commence-t-elle par isomériser le glucose? Il est bien plus difficile encore d'imaginer comment le lévulose ordinaire est incorporé au saccharose sous forme de fructose  $\gamma$ .

<sup>(1)</sup> DAVIS, DAISH et SAWYER, J. of Agr. Sc., 7, 1916, p. 255.

<sup>(2)</sup> Colin et Franquet, Bull. Soc. Chim. biol., 9, 1927, p. 114.

La condensation commence dans les premières assises du collet, c'est en vain qu'on tente de la provoquer dès la base du pétiole; elle semble liée à la vie de la plante, la pulpe réduite en bouillie est sans action.

La discontinuité chimique est aussi accentuée que possible entre la feuille et la racine; le saccharose, si peu abondant à la base du pétiole, l'emporte de beaucoup sur le sucre réducteur, dès qu'on pénètre dans le collet.

Il y a tout lieu de croire que la synthèse du sucre de canne s'accomplit de préférence à l'intérieur des éléments libériens; c'était là une idée chère à Maquenne qui n'apercevait nulle part ailleurs l'alcalinité nécessaire aux isomérisations préalables. En réalité, la réaction à peine basique des tubes criblés n'explique rien à elle seule, mais ce n'est pas un hasard si les anneaux vasculaires de la souche de Betterave sont plus riches en saccharose que le parenchyme interstitiel et ne renferment, par contre, que des traces de sucre réducteur. De plus, il est significatif que dans le collet, lâchement vascularisé, le réducteur libre soit, proportionnellement au sucre cristallisable, plus abondant que dans la souche où les faisceaux sont plus serrés; cela est particulièrement marqué sur les variétés à collet allongé telles que la Poirée: le rapport réducteur saccharose va diminuant tout le long du collet pour tomber à rien dans le corps de la racine.

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — Symbiose obligatoire ou vie indépendante des champignons de Lichens. Note de M. R.-G. WERNER, présentée par M. P.-A. Dangeard.

Les Ascomycètes qui entrent dans le thalle des Lichens sont capables de vivre seuls en culture pure. Nous l'avons démontré dans deux Notes sur le Cladonia squamosa (4) et le Xanthoria parietina (2). Les premières manifestations vitales ont été observées en culture sur lames perforées, les colonies plus âgées ont été étudiées en coupes microtomiques. Nous avons ainsi pu établir la succession de tous les stades à partir de la spore germante et prouver, par là, que nous étions toujours en présence du champignon lichénique. Nos recherches se sont étendues par la suite à d'autres Lichens

<sup>(1)</sup> CH. KILLIAN et R.-G. WERNER, Cultures pures des champignons de Lichens (Comptes rendus, 179, 1924, p. 1339).

<sup>(2)</sup> R.-G. Werner, Xanthoria parietina, Lichen, son champignon en culture pure (Bull. Soc. myc. Fr., 41, III, 1925, p. 385).

appartenant aux groupes des Foliacés et des Fruticuleux tels que le Gyrophora erosa, le Parmelia conspersa, le Sticta pulmonacea, le Peltigera canina, le Ramalina fraxinea, l'Usnea barbata, le Cladonia coccifera et le Bæomyces

roseus, tous cultivés sur gélose à partir de l'ascospore.

Leur développement initial est pareil jusqu'à l'âge de trois mois; ils constituent un mycélium d'aspect floconneux à croissance radiaire. Avec le troisième mois s'opère une différenciation des tissus uniformément plectenchymateux. Le plectenchyme externe conserve ses éléments trapus et serrés, formant une écorce comparable à celle du Lichen. Le plectenchyme interne s'allonge en filaments peu denses et correspond ainsi à la médulle. Enfin la couche gonidiale sans algue est représentée par un tissu intermédiaire entre le cortex et la moelle.

Chacun des genres cités prend, en culture pure, une forme et une coloration qui lui est spéciale et qui ressemble beaucoup au Lichen correspondant. Un champignon de Lichen foliacé restera de préférence aplati, tandis qu'un champignon de Lichen fruticuleux aura tendance à s'élever en un amas plus ou moins élégant. Durant tout son développement le mycète se laisse aisément identifier par ses membranes très épaisses et son protoplasme granuleux.

Si tous ces caractères, tant anatomiques que morphologiques, rapprochent le thalle cultivé de celui du Lichen, il en diffère cependant en ce qui concerne les organes de multiplication. Au lieu de former des spermogonies, les hyphes aériennes, filaments lâches très développés chez les champignons étudiés, se constituent en conidiophores plus ou moins bien définis comme tels; ceux-ci détachent des conidies qui reforment relativement vite une colonie secondaire. A côté de cette multiplication si spéciale intervient une multiplication par fragments de thalle ainsi qu'une régénération au sein du substratum même, ce dont nous parlerons avec plus de détails dans notre travail de thèse.

Quant au point de vue physiologique, le champignon se présente en véritable saprophyte et liquéfie le substratum gélatineux. Son action destructive s'exerce sur d'autres végétaux, et il étouffe tout ce qui peut le gèner dans sa croissance, même ses semblables qui ne lui sont pas directement apparentés. Seul le futur conjoint, l'algue, fait exception à cette règle. Lorsqu'on met en présence d'un jeune thalle cultivé des gonidies, également isolées en culture pure du Lichen, on constate que les hyphes aériennes, en plus de leur fonction multiplicative, ont un rôle très important dans la captation des cellules vertes. Elles vont sans cesse à la recherche

de nouvelles gonidies pour les englober et les incorporer au thalle massif. Souvent mème, des hyphes quelconques pénètrent dans l'être unicellulaire, parfois jusqu'au noyau, sans cependant le léser ni le tuer.

En résumé, les Ascomycètes de Lichens libérés de la gonidie sont véritablement capables de vivre indépendamment en culture pure, contrairement aux opinions émises par certains lichénographes. Ces champignons ressemblent morphologiquement, anatomiquement et physiologiquement aux Lichens correspondants; ils en différent uniquement par leur multiplication.

PHYSIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — Recherches histologiques sur les greffes testiculaires chez les mammifères (Rat blanc). Note de M. JACQUES ROLLET, présentée par M. Bazy.

Nous avons tenté de préciser le sort histologique des greffes testiculaires et les réactions des tissus autour de ces greffes.

Nos recherches ont porté sur le Rat blanc. Cent vingt et une expériences ont été pratiquées : 83 auto ou homotransplantations et 27 hétérotransplantations. En plus 21 transplantations diverses ont été faites sur des Lapins ou Cobayes. La durée de ces observations s'échelonne de 2 jours à 8 mois.

Les techniques employées out été variables : greffe du testicule entier, en fragment ou broyé; dans le tissu cellulaire sous-cutané, dans le péritoine, sur la face externe de l'albuginée, à l'intérieur de l'albuginée; chez des animaux entiers ou castrés, de même sexe ou de sexe opposé.

J'ai observé les résultats généraux suivants :

a. D'une façon constante, on peut constater la mort du greffon, quelles que fussent les conditions opératoires. Dès le deuxième ou troisième jour apparaissent des modifications nécrotiques, nettes et accentuées de tous les éléments histologiques. Vers le septième ou huitième jour, leur dégénérescence est totale, sauf à la périphérie où il existe du tissu conjonctif intertubulaire vivant et d'aspect jeune. Du dixième au vingtième jour, apparaissent des cellules volumineuses et claires dont la signification est à discuter. Cet état histologique paraît alors rester sans grande modification pendant plusieurs mois.

Les cellules de la lignée séminale meurent très rapidement. Très vite l'aspect des tubes devient trouble, uniformément acidophile. Parfois les

tubes centraux conservent plus longtemps un aspect normal : leurs cellules, quoique mortes, gardent leurs contours; le noyau est encore nettement visible. Il existe souvent des débris chromatiques, dont quelques-uns rappellent par leur forme les spermatozoïdes, mais ceux-ci sont manifestement morts; jamais nous n'avons constaté la présence des spermatozoïdes vivants. Enfin, existent dans ces tubes des dépôts hémateiphiles dont la nature calcaire peut être précisée par la microincinération.

b. A partir du dixième jour apparaissent des cellules volumineuses (20 à 25 microns), à limites généralement nettes, possédant un gros noyau, un protoplasme abondant, clair, aréolaire ou réticulé, comme spongieux, riche en graisse, avec des granulations plus ou moins cristalloïdes très réfrigérantes au microscope à polarisation (éthers de la cholestérine). Elles occupent les espaces intertubulaires et ressemblent ainsi beaucoup aux cellules interstitielles endocrines normales. Elles peuvent être situées dans l'intérieur même des tubes. Certaines sont parfois plurinucléées (cellules géantes), ou présentent un aspect pseudosyncytial qui a pu les faire confondre avec le syncytium de Sertoli.

Il n'est pas douteux qu'il ne s'agit pas là d'éléments du greffon ayant survécu; car, dans les stades les plus précoces du greffon, tout est dégénéré. Ces éléments n'apparaissent que vers le dixième jour. Ce sont des cellules venues avec le tissu conjonctif de l'hôte, des macrophages qui se développent au contact du greffon en voie de résorption. Il y a lieu de penser que la genèse de ces cellules, d'apparition tardive, est liée à la lente résorption de la greffe, cette résorption provoquant des modifications dans certaines cellules du tissu conjonctif qui a envahi la greffe.

Doit-on assimiler ces cellules ainsi modifiées à des éléments de la glande interstitielle, peut-on leur accorder des capacités endocrines? La question peut se poser. Elle est difficile à résoudre d'une façon certaine.

c. Ce schéma s'applique surtout à l'auto et à l'homotransplantation, dont les résultats sont très comparables. Au contraire, dans l'hétérotransplantation, les aspects sont tout différents : il y a rapidement transformation en un tissu fibreux de tout le transplant qui disparaît, ou bien au contraire le greffon reste inerte comme un corps étranger et le tissu conjonctif, venu de l'hôte, ne le pénètre que très superficiellement. Dans ces cas, il n'y a jamais apparition de ces volumineuses cellules rappelant les éléments interstitiels. Entre hôte et greffon, on rencontre seulement quelques cellules à protoplasma réticulé et clair, mais beaucoup plus petites. Ainsi au point de vue morphologique, l'hétérotransplantation

apparaît comme donnant des résultats très différents des auto et homotransplantations.

Ainsi nos recherches montrent qu'il n'y a jamais greffe vraie, mais que les aspects morphologiques dont s'accompagne la résorption, d'ailleurs très lente, du transplant, peuvent peut-être expliquer les résultats physiologiques des greffes testiculaires rapportés de divers côtés.

BIOLOGIE. — Sur le rayonnement mitogénétique secondaire. Note de M. A. Gurwitsch et M<sup>me</sup> L. Gurwitsch, présentée par M. F. Mesnil.

Dans une série de Communications sur les rayons mitogénétiques, résumées récemment dans le Bulletin d'Histologie appliquée (3, 1926, p. 221) et dans la monographie: Das Problem der Zellteilung, physiologisch betrachtet (Berlin, Springer, 1926), nous avons considéré l'émission de ces rayons, comme un phénomène universel et uniforme pour les règnes végétal et animal (†). Comme sources du rayonnement ont été reconnus: les faisceaux vasculaires et les méristèmes des jeunes plantes, les tissus embryonnaires animaux, le sang de grenouille adulte, les levures, etc. Comme détecteurs, c'est-à-dire objets, sur lesquels l'effet mitogénétique est facile à mettre en évidence, nous avons employé les racines d'Allium et les levures. En comparant le nombre des mitoses simultanées dans les deux moitiés symétriques de la racine, l'une exposée aux rayonnements mitogénétiques, l'autre opposée, on peut constater un surcroît de 25-50 pour 100 dans la première, les différences normales entre les deux moitiés de la racine ne dépassant guère 3-4 pour 100.

L'effet immédiat des rayons mitogénétiques sur la cellule a été censé être un acte de résonance, le terme étant assez vague et pouvant en somme correspondre aussi bien à un rayonnement secondaire qu'à une transformation quelconque de l'énergie rayonnante absorbée. Nos expériences récentes, dont nous donnons ici un bref exposé, prouvent qu'il s'agit bien d'un rayonnement mitogénétique secondaire, et que, non seulement les cellules en voie de division (méristème), mais aussi celles de la zone d'accroissement sont susceptibles de produire ce rayonnement.

Nous n'insisterons ici que sur la dernière catégorie qui offre un intérêt tout particulier.

<sup>(1)</sup> Certaines données semblent montrer qu'il s'agit de rayons ultraviolets d'une longueur d'onde de 2000-1900 angströms approximativement.

Une racine, dont la pointe est enlevée, perd, comme nous l'avons démontré, son pouvoir mitogénétique. Il s'agit, comme l'a prouvé l'un de nous, d'un choc ou d'une inhibition par réflection. Si l'on expose une semblable racine (A), ne contenant plus de méristème, à une induction d'une, ou mieux de deux racines normales, elle recouvre son pouvoir mitogénétique normal. Une autre racine (C), se trouvant sur le prolongement de son axe, montre le surcroît typique des mitoses du côté exposé. Voici comme exemple un extrait de nos protocoles d'expérience.

### Induction avec le moignon d'une racine non influencée.

Nombre des mitoses		
		Différence
du côté exposé.	du côté opposé.	pour 100.
435	425	2,0

### Induction avec le moignon d'une racine subissant l'induction de deux autres.

Nombre	des mitoses	
		Différence
du côté exposé.	du côté opposé.	pour 100.
948	730	. 32

Il peut s'agir ici soit d'une résonance pure, c'est-à-dire de fluorescence, ou bien d'un déclenchement des processus internes dans les cellules exposées aux rayons mitogénétiques, dont le rayonnement secondaire ne serait qu'un phénomène concomitant. La dernière éventualité s'impose. En effet, le rayonnement secondaire dure quelque temps après l'exposition primaire. Les expériences du deuxième tableau ont été variées de manière à en donner la preuve. La racine C, qui doit subir le rayonnement secondaire, n'est mise en rapport avec la racine A qu'après la cessation de l'induction primaire partant des racines B.

Nombre des mitoses du côté exposé	888
Nombre des mitoses du côté opposé	704
Différence pour 100	26

Des preuves ont été fournies, que le rayonnement secondaire a lieu aussi dans les cellules du méristème.

Nous pouvons donc conclure que la réaction première et immédiate des cellules, en réponse au rayonnement mitogénétique, consiste en un déclenchement d'énergie accumulée dans la cellule et devant accomplir le travail de la mitose. Il paraît, d'après certaines données, que ce processus, à en

juger d'après le rayonnement secondaire concomitant, précède l'acte même de la mitose, en offrant sous ce rapport une analogie avec le processus énergétique de la contraction musculaire. Ce point d'une importance capitale pourrait être facilement vérifié sur un matériel tel que les œufs d'oursin.

PHYSIOLOGIE PATHOLOGIQUE. — L'équilibre lipoïdique du sérum sanguin. Note de MM. Ch. Achard, A. Grigaut et A. Leblanc, présentée par M. A. Desgrez.

Les divergences observées dans le dosage des lipides du sang normal sont ordinairement attribuées à des défauts d'épuisement. Nous pensons qu'on peut aussi mettre en cause les altérations que ces corps subissent au cours des opérations d'isolement et de purification : les modifications de leur solubilité dans les solvants organiques employés peuvent expliquer les pertes constatées.

Pour éviter ces causes d'erreur, nous traitons le sérum par une grande quantité d'un mélange de 3 parties d'alcool à 95° pour une partie d'éther sulfurique : le volume de ce liquide employé est au moins égal à 20 fois celui du sérum. Ensuite les opérations de filtration, d'évaporation et de purification par l'éther anhydre sont menées le plus rapidement possible.

L'extrait obtenu, qui forme ce qu'on appelle habituellement les graisses totales du sérum, comprend des graisses neutres, de la cholestérine libre ou éthérifiée, des acides gras libres, des savons, de la lécithine et différents lipoïdes encore mal connus. C'est dans cet extrait que sont dosés la cholestérine, la lécithine et les acides gras non saturés (indice d'iode).

Le sérum de sujets jeunes et indemnes de toute maladie aiguë ou chronique, recueilli le matin à jeun, donne les résultats suivants, d'après la moyenne d'un grand nombre d'examens, avec des variations individuelles qui restent minimes :

Graisses totales	7,50
Cholestérine	1,60
Lécithine	1,70
Indice d'iode	5

Ces chiffres permettent d'établir les rapports classiques :

En saponifiant les graisses totales, on obtient facilement le taux des acides gras, ce qui permet de calculer la constante lipémique de Terroine, correspondant au coefficient lipocytique des tissus de A. Mayer et Schaeffer :

Ces constantes lipoïdiques de sérum normal peuvent, sous l'influence de différentes conditions physiologiques (alimentation, gestation) et pathologiques, subir des variations dont certaines ont fait déjà l'objet de nombreuses études. Notre attention s'est portée sur les variations des acides gras non saturés : à l'encontre des graisses saturées qui sont des matières de réserve stables, ces acides non saturés paraissent jouer un rôle actif dans les échanges nutritifs.

Ils entrent pour une proportion importante dans la molécule de la lécithine dont on connaît le rôle dans l'oxydation des graisses. Ils existent en grande quantité dans le foie qui exerce une action primordiale sur la rétrogradation des acides gras, comme l'ont montré les expériences de perfusion. Or ils sont très diminués dans les états de déficience hépatique. Tandis que l'indice d'iode des graisses totales du foie normal est aux environs de 110, nous avons trouvé dans des foies cirrhotiques ou graisseux des valeurs inférieures à 60.

En étudiant au cours des maladies aiguës (fièvre typhoïde et pneumonie principalement) les variations des lipides de sérum, il nous a paru que la mesure de l'indice d'iode peut donner une indication sur la nutrition générale de l'organisme. On connaît les variations cycliques de la chlolestérinémie et de la lécithinémie dans ces maladies. Le taux des graisses totales décrit aussi un cycle analogue. Or l'indice d'iode subit également un abaissement à la période d'état et se relève à l'entrée en convalescence, mais parfois ne revient à la normale qu'au bout de plusieurs semaines après l'apyrexie.

Il existe donc dans ces états morbides une modification non seulement quantitative de la lipémie et de ses constituants, mais aussi qualitatives : le pourcentage d'acides non saturés contenus dans la masse des graisses et lipoïdes étant lui-même très diminué, la capacité lipo-iodique prend une valeur très faible (¹).

On sait que les acides gras ne deviennent utilisables qu'après être entrés en combinaison avec les lipoïdes (éthers de la cholestérine set lécithine). Aussi est-il intéressant de noter la chute pathologique de l'indice d'iode et de la capacité lipo-iodique, qui traduit l'insuffisance de l'organisme à désaturer les acides gras, premier stade de leur désintégration.

La séance est levée à 16h.

E. P.

$$\frac{\text{indice d'iode}}{100} \times \text{graisses totales} = \frac{45 \times 7.5}{100} = 3.375.$$

Nous l'avons vu tomber dans la fièvre typhoïde jusqu'à 1,02.

<sup>(1)</sup> Nous appelons capacité lipo-iodique la quantité d'iode, exprimée en grammes, que les graisses totales du sérum, contenues dans 11, sont capables de fixer. L'indice d'iode étant la quantité d'iode en grammes que 1005 de ces graisses peuvent fixer, la capacité lipo-iodique normale est fournie par la formule

#### BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

## Publications périodiques reçues pendant l'année 1926 (suite).

Bulletin de la Société française des électriciens. Paris.

Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse. Mulhouse.

Bulletin de la Société industrielle de Rouen. Rouen.

Bulletin de la Société philomatique de Paris. Paris.

Bulletin de la Société physico-mathématique de Kazan. Kazan.

Bulletin de la Société Ramond. Bagnères-de-Bigorre.

Bulletin de la Société scientifique du Dauphiné. Grenoble.

Bulletin de la Société vaudoise des sciences naturelles. Lausanne.

Bulletin de l'Association amicale des anciens élèves de l'École centrale. Paris,

Bulletin de l'Auvergne. Clermont-Ferrand.

Bulletin de l'École supérieure d'agronomie. Brno.

Bulletin de l'Institut catholique de Paris. Paris.

Bulletin de l'Institut océanographique. Paris.

Bulletin de l'Observatoire de Nice. Nice.

Bulletin de l'Observatoire de Toulouse. Toulouse.

Bulletin de l'Université de l'Asie centrale. Tachkent.

Bulletin des mines de Madagascar. Tananarive.

Bulletin du Comité géologique de Leningrad. Leningrad.

Bulletin du Jardin botanique de l'État. Bruxelles.

Bulletin du Service géologique de l'Indochine. Hanoï.

Bulletin économique; Madagascar et dépendances. Tananarive.

Bulletin économique de l'Indochine. Hanoï.

Bulletin financier (Haut-Commissariat de la République française dans les provinces du Rhin). Paris.

Bulletin international de l'Académie polonaise des sciences et des lettres. Cracovie.

Bulletin mensuel de l'Observatoire météorologique de l'Université d'Upsala. Upsala.

Bulletin mensuel de l'Office national météorologique de France. Paris.

Bulletin mensuel de l'Office permanent de statistique. La Haye.

Bulletin officiel de la propriété industrielle et commerciale." Paris.

Bulletin of the biological board of Canada. Toronto.

Bulletin of the Chemical Society of Japan. Tokyo.

Bulletin of the Geological Survey of China. Péking.

Bulletin of the Hydrographic Department. Tokyo.

Bulletin of the University of Kansas. Lawrence (Kansas).

Bulletin pluviométrique. Observatoire central de l'Indochine. Phu-Lien.

Bulletin quotidien d'études de l'Office national météorologique de France.

Bulletin quotidien de renseignements de l'Office national météorologique de France.

Bulletins de la Station biologique de la Société des amis des sciences naturelles, d'anthropologie et d'ethnographie. Moscou.

Bulletins et mémoires de la Société médicale des hôpitaux de Bucarest, Bucarest.

Bulletin trimestriel de l'Institut des actuaires français. Paris.

Bulletin volcanologique. Napoli.

Calendario de patologia vegetal y zoologia economica. Buenos-Aires.

California Academy of sciences. Annuaire. Occasional Papers. San Francisco.

Cambridge bulletin (The). Cambridge (Great Britain).

Cambridge Observatory (Annual report). Cambridge.

Canada department of mines. Mines branch. (Publications). Ottawa.

Canada. Ministère des mines. Commission géologique (Mémoire).

Canadian Patent Office Record and Register of Copyrights and Trade Marks (The). Ottawa.

Canal de Suez (Le); bulletin décadaire de la Compagnie Universelle du canal maritime de Suez. Paris.

Carnegie Institution of Washington (Year book, Publications). Washington.

Catalogo astrofotografico (Seccion del Observatorio de Marina). San Fernando.

Catalogo astrofotografico internazionale (R. Osservatorio astrofisico di Catania). Catania.

Catalogo astrografico (Sezione Vaticana). Roma.

Catalogue des écrits académiques suisses. Bâle.

Catalogue photographique du ciel (Observatoire de Bordeaux). Paris.

Cenové Zpràvy; rapports sur les prix publiés par l'Office de statistique de la République tchécoslovaque. Prague.

Chaleur et industrie. Paris.

Chemical News (The) and Journal of Industrial Science. London.

Chimie et industrie. Paris.

Ciencia. Revista catalana de ciencia i tecnologia. Barcelona..

Circulaire de l'Observatoire de Marseille. Marseille.

Circular of the Bureau of Standards, Washington.

Collection Payot. Paris.

(A suivre.)

### ERRATA:

# (Séance du 17 janvier 1927.)

Note de M. S.-A. Janczewski, Sur quelques problèmes aux limites pour les équations différentielles linéaires ordinaires du quatrième ordre :

Page 141, ligne 16, au lieu de et ne s'annulent, lire et ne s'annule. Page 142, ligne 16, au lieu de 1148, lire 1458; ligne 17, au lieu de 3568, lire 3468. Note (1), ligne 3, au lieu de  $a_{11}a_{24} - a_{14}a_{21} = a_{13}a_{22}$ , lire =  $-a_{13}a_{22} + a_{12}a_{23}$ ; ligne 5, au lieu de p. 710, lire p. 10.

# (Séance du 31 janvier 1927.)

Note de M. S.-A. Janczewski, Les théorèmes d'oscillation des problèmes réguliers de Sturm pour les équations différentielles linéaires ordinaires du quatrième ordre.

Page 262, ligne 3, formule (2), lire ... +  $c_{i3}y'_a + c_{i4}y_a + d_{i4}(\rho y'')'_b + ...$ ; ligne 6, au lieu de et ne s'annulent, lire et ne s'annule; ligne 18, au lieu de  $y_a \neq 8$ , lire  $y_a \neq 0$ ; ligne 20, lire si l'on a  $y'_a \neq 0$  [resp.  $y'' \neq 0$ ]; ligne 25, au lieu de  $Q_2$ , lire  $K_2$ ; lignes 29 à 32, rétablir les conditions (4) ainsi qu'il suit:

$$\left\{ \begin{vmatrix} a_{11} & a_{14} \\ a_{21} & a_{24} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} \ge 0, \quad \begin{vmatrix} a_{11} & a_{13} \\ a_{21} & a_{23} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} \le 0, \\ \begin{vmatrix} b_{11} & b_{13} \\ b_{21} & b_{23} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{vmatrix} \ge 0, \quad \begin{vmatrix} b_{11} & b_{14} \\ b_{21} & b_{24} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{vmatrix} \ge 0.$$

Note du bas de la page, au lieu de (q+b-x), lire (a+b-x).